



Universidade de Brasília - UnB

Instituto de Química - IQ



Estudo e Aplicação dos Sistemas ZSM-5 Contendo Nióbio

Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado da aluna Ivoneide de Carvalho Lopes Barros, intitulada “**ESTUDO E APLICAÇÃO DE SISTEMAS ZSM-5 CONTENDO NIÓBIO**”, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 16 de julho de 2007.

Prof.ª Dr.ª Sílvia Cláudia Loureiro Dias
Presidente (IQ – UnB)

Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho
Membro Titular (UFPA)

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins
Membro Titular (IQ – UnB)

Prof.ª Dr.ª Inês Sabioni Resck
Membro Titular (IQ – UnB)

Prof. Dr. Marcello Moreira Santos
Membro Titular (IQ – UnB)

Brasília, 16 de julho de 2007.



Universidade de Brasília - UnB

Instituto de Química - IQ



Estudo e Aplicação dos Sistemas ZSM-5 Contendo Nióbio

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química.

Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

Orientadora: Profa. Dra. Silvia Cláudia Loureiro Dias

BRASÍLIA – 2007

*A Joaquim Neto, meu companheiro,
pelo carinho permanente.*

*A Bianca e Sara, vocês dão brilho à minha
vida.*

Em memória a minha mãe Iraneide.

"Deus é bom demais para que não possa ser sensível. Ele é sábio demais para que seja confuso; portanto, se eu não posso entender os caminhos de seus passos - com toda certeza -, eu posso confiar no seu coração."

Charles Spurgeon

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte de toda inspiração e criador de todas as coisas.

Ao meu esposo Joaquim Neto e adoradas filhas Bianca e Sara, pelo constante apoio e compartilhar de todos os momentos.

A Profa. Dra. Sílvia Dias, pela orientação, incentivo e acima de tudo, a amizade.

Ao Prof. Dr. José Dias, pelo constante apoio científico; foram inúmeras análises de RMN e muita discussão!

A Profa. Dra. Edi, pelas análises de DRX; foram estudos incansáveis na investigação dos difratogramas.

Ao Prof. Dr. Geraldo Narciso, pelo apoio nas medidas de área superficial e porosidade.

A Profa. Dra. Inês, que atenciosamente realizou as medidas de RMN ¹H.

A Universidade Federal do Amazonas - UFAM, pela oportunidade de representá-la nesse projeto de pesquisa (PQI) e capacitação na carreira de docência, destacando a pessoa do prof. Dr. Kelson Mota, coordenador do projeto.

Aos Profs. Dr. Jamal Chaar e Dr. Raimundo, colegas de laboratório (LAPEC) na UFAM, por acreditar no trabalho em equipe e incentivar a minha formação. Agradeço também a Dra. Cláudia Cândida, pelo desenvolvimento dos cálculos de DRX, utilizando o *software* CELREF e aos demais colegas do Departamento de Química -ICE.

Aos amigos Júlio Lemos e Valdeilson Braga, pela fundamental colaboração no desenvolver da pesquisa; suei com os gráficos!

Muitas pessoas compartilharam comigo do seu tempo e conhecimentos, contribuindo assim na elaboração deste trabalho. Entre essas pessoas gostaria de destacar: Fillipe, Claudiney, Joyce, Mônica Paulo, Ednéia, Esdras, e os filhos científicos: Lívia, Daniel Pinto, Luciana Diniz e Daniel Araújo. E ainda a amizade dos alunos do LabCat e LMC, em especial, Käyne, Júnia, Andréia, Grace e o casal Flávia x Melquisedeque.

Ao Júnior, da secretaria de Pós-Graduação do IQ, quão prestativo!

Ao Sr. Wilson, integrante da Central Analítica, pelas medidas de FTIR. E haja análises!

Aos amigos, Flávia e Maurício, Rosely e Mário. Vocês trouxeram harmonia e beleza aos momentos diversos. Minha eterna gratidão a esse amor fraternal!

A meu pai e irmãos, Tina, Paulo, João e Jesiel. Vocês estão no meu coração.

Tenho muita saudade de você, mãezinha Iraneide, minha grande motivação para crescer e confiar nEle.

Resumo

A incorporação do metal nióbio em peneiras moleculares microporosas promove novas propriedades a esses materiais. Nesse sentido, foram preparados catalisadores suportados com 2 - 25 % em massa de óxido de nióbio(V) sobre zeólita ZSM-5 de duas fontes: Zeolyst e FCC/Petrobrás. A natureza do metal tem um papel importante na alteração da distribuição e força dos sítios ácidos na superfície do suporte. As amostras foram submetidas a um estudo térmico a fim de otimizar parâmetros e evitar uma possível redução das propriedades ácidas do catalisador por desidroxilação.

Os catalisadores modificados, Nb(x)HZSM-5, foram caracterizados através da combinação de métodos térmicos (TG, DTA, DSC) e espectroscópicos (FT-IR e FT-Raman e IR-DRIFT), bem como de RMN-MAS de ^{29}Si e ^{27}Al e CP/MAS de ^{29}Si , DRX, ICP-AES e medidas de área superficial específica (método BET), visando a obtenção de informações estruturais e de estabilidade dos sólidos. As propriedades catalíticas foram verificadas com auxílio das reações modelo de dessulfurização do tiofeno e esterificação do ácido oléico. Para monitorar o rendimento desses processos, foram utilizadas as técnicas de FRX e RMN ^1H .

Resultados de RMN e DRX indicaram que a estrutura da zeólita contendo Nb não sofreu desaluminização após tratamento térmico, explicada pela presença da unidade Si-O-Nb na estrutura das zeólitas por espectroscopia de FT-IR e Raman. Análises térmicas confirmaram que a impregnação de Nb_2O_5 reduziu a desidroxilação da zeólita ZSM-5, promovendo uma estabilização térmica. A área BET e o volume de poro diminuem gradualmente nesses sólidos com o aumento da quantidade de Nb após calcinação.

Outrossim, investigou-se a natureza dos sítios ativos pelo método de pré-adsorção de uma base, utilizando piridina como molécula prova. Bandas de absorção de piridina no infravermelho referentes a sítios ácidos de Brønsted e de ligação de hidrogênio foram observadas para os sistemas derivados de ZSM-5 da Zeolyst. Nos sistemas Nb(x)HZSM-5 derivados da FCC/Petrobrás foram observados, além dos dois sítios citados, uma pequena fração de sítios ácidos de Lewis. Isto justifica a maior acidez apresentada nas zeólitas impregnadas com 2 e 5 % de Nb_2O_5 , quando comparadas às suas correspondentes amostras da Zeolyst, independente da calcinação.

As análises de FRX indicaram que a adsorção de tiofeno sobre os catalisadores modificados foi bem superior (quase o dobro nas amostras derivadas da Petrobrás) ao do catalisador de partida, destacando maior interação do organossulfurado quando o catalisador contém 5 % de Nb_2O_5 , e observando uma queda a partir de 15 %, sendo explicado pelo excesso da monocamada do óxido, conforme DRX e FT-Raman. A presença do cobre também exerce influência sobre a eficiência do processo de dessulfurização, otimizando-o.

Finalmente, foi mostrado que entre as amostras modificadas, a melhor conversão na esterificação do ácido oléico ocorre com Nb(5)HZSM-5, corroborando com os resultados da dessulfurização, embora o catalisador sem Nb tenha apresentado maior atividade catalítica nas mesmas condições.

ABSTRACT

Incorporation of niobium into microporous molecular sieves brings up new properties for these materials. Supported catalysts containing 2 - 25 wt.% of niobium oxide were prepared over ZSM-5 from two manufacturers: Zeolyst e FCC/Petrobrás. The metal nature has a fundamental role in the changes of distribution and strength of acid sites on the original support surface. The samples were subjected to thermal studies optimizing parameters to avoid a possible reduction of acid properties by dehydroxylation.

The modified catalysts, Nb(x)HZSM-5, were characterized by the combination of thermal (TG, DTA, DSC) and spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and IR-DRIFT) methods, besides ^{29}Si and ^{27}Al MAS and ^{29}Si CP-MAS NMR, XRD, ICP-AES and measurements of specific surface area (BET method) in order to obtain structural and stability information about the solids. Catalytic properties were verified through model reactions of thiophene desulfurization and oleic acid esterification. XRF and ^1H NMR were used to monitor yields.

NMR and XRD results showed that the zeolite structure containing Nb did not undergo dealumination after thermal treatment, according to the presence of Si-O-Nb units on the zeolites structure by FT-IR and Raman studies. Thermal analyses confirm that the impregnation of Nb_2O_5 reduces ZSM-5 dehydroxylation, thus promoting a thermal stabilization. BET method for Zeolyst ZSM-5 indicated that area and pore volume decreased with the increase of Nb on the calcined samples.

In addition, it was investigated the nature of active sites by pre adsorption of pyridine. Infrared pyridine absorption bands related to Brönsted and hydrogen bond acid site types were observed for Zeolyst ZSM-5 systems. For the systems Nb(x)HZSM-5 using HZSM-5 from FCC/Petrobrás it was observed, besides the two abovementioned acid sites, a small fraction of Lewis acid sites. This justifies the higher acidity showed by 2 and 5 wt.% Nb_2O_5 impregnated on zeolite, when compared to the Zeolyst samples, independent of calcination procedure.

XRF analyses indicated that the thiophene adsorption over modified catalysts was improved in relation to the parent catalyst, emphasizing higher interaction of organosulfur compound when the catalyst has 5 wt.% of Nb_2O_5 . It was observed a decrease for 15 wt.% explained by excess of oxide monolayer, according to XRD and FT-Raman results. Copper presence also affects the efficiency of desulfurization process, optimizing it.

Finally, it was showed that among the modified samples, the better conversion of oleic acid esterification occurs to Nb(5)HZSM-5 in agreement to desulfurization results, although the parent catalyst has showed higher catalytic activity at same conditions.

ÍNDICE

| | |
|---|-------------|
| Agradecimentos..... | v |
| Resumo..... | vi |
| Abstract..... | vii |
| Lista de Abreviaturas e Acrônimos..... | xi |
| Lista de Figuras..... | xiii |
| Lista de Esquemas..... | xix |
| Lista de Tabelas..... | xx |
| Capítulo 1 - Introdução e Objetivos..... | 1 |
| 1.1 . Introdução..... | 2 |
| 1.2 . Objetivos..... | 6 |
| Capítulo 2 - Abordagem Teórica..... | 8 |
| 2.1. Estrutura das Zeólitas..... | 9 |
| 2.2. Zeólita ZSM-5..... | 12 |
| 2.3. Modificação das Zeólitas..... | 14 |
| 2.3.1. Troca Iônica..... | 15 |
| 2.3.2. Dopagem ou Substituição Isomórfica..... | 15 |
| 2.3.3. Pós-síntese..... | 16 |
| 2.4. Acidez das Zeólitas..... | 17 |
| 2.5. Zeólita modificada com Nióbio..... | 20 |
| 2.6. Dessulfurização..... | 23 |
| 2.7. Esterificação de Ácidos Carboxílicos e Graxos com Álcoois..... | 25 |
| Capítulo 3 – Experimental..... | 27 |
| 3.1. Materiais e Reagentes..... | 28 |
| 3.2. Experimental..... | 29 |
| 3.2.1. Preparação dos Catalisadores..... | 29 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.2. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores..... | 30 |
| 3.3. Técnicas de Caracterização..... | 31 |
| 3.3.1. Análise Elementar..... | 31 |
| 3.3.2. Difração de Raios-X..... | 31 |
| 3.3.3. Isotermas de Adsorção de Nitrogênio..... | 31 |
| 3.3.4. Espectroscopia de RMN | 32 |
| 3.3.5. Espectroscopia no Infravermelho: FTIR & DRIFTS..... | 33 |
| 3.3.6. FT-RAMAN..... | 33 |
| 3.3.7. Análises Térmicas..... | 33 |
| 3.3.8. Caracterização dos Sítios Ácidos..... | 34 |
| 3.3.9. Adsorção de Piridina em Fase Líquida..... | 35 |
| 3.3.10. Testes Catalíticos..... | 35 |
| a) Dessulfurização..... | 35 |
| b) Esterificação de Ácido Oleíco..... | 36 |
| 3.3.11. Medidas Calorimétricas..... | 36 |
| Capítulo 4 – Resultados e Discussão..... | 38 |
| 4.1. Sistemas Nb(x)HZSM-5 derivados da matriz ZSM-5 da Zeolyst..... | 39 |
| 4.1.1. Análises Químicas e Propriedades de Superfície..... | 39 |
| 4.1.2. Análises Térmicas (TG/DTG/DTA)..... | 42 |
| 4.1.3. Difração de Raios-X (DRX)..... | 49 |
| 4.1.4. Espectroscopia de RMN no estado sólido | 59 |
| 4.1.5. Espectroscopia no Infravermelho: FTIR & DRIFTS..... | 65 |
| 4.1.6. Espectroscopia FT-RAMAN..... | 71 |
| 4.1.7. Caracterização dos Sítios Ácidos..... | 74 |
| 4.1.8. Testes Catalíticos..... | 82 |
| a) <i>Dessulfurização</i> | 82 |
| b) <i>Esterificação do Ácido Oleíco</i> | 86 |

| | |
|--|------------|
| 4.2. Sistemas Nb(x)HZSM-5 derivados da matriz FCC/Cenpes/Petrobrás | 88 |
| 4.2.1. Análises Químicas e Propriedades de Superfície..... | 88 |
| 4.2.2. Análises Térmicas (TG/DTG /DTA)..... | 90 |
| 4.2.3. Difração de Raios-X (DRX)..... | 96 |
| 4.2.4. Espectroscopia de RMN no Estado Sólido | 104 |
| 4.2.5. Espectroscopia no Infravermelho: FT-IR..... | 109 |
| 4.2.6. Espectroscopia FT-RAMAN..... | 112 |
| 4.2.7. Caracterização dos Sítios Ácidos..... | 114 |
| 4.2.8. Testes Catalíticos..... | 121 |
| a) <i>Dessulfurização</i> | 121 |
| b) <i>Esterificação do Ácido Oléico</i> | 125 |
| Capítulo 5 - Conclusões e Perspectivas..... | 129 |
| Referências..... | 134 |
| Anexos..... | 140 |

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

(ordem alfabética)

- ANP – Agência Nacional de Petróleo
- BEA – zeólita beta.
- BET – Brunauer – Emmett - Teller
- Cal-Ad – calorimetria e adsorção.
- CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.
- CELREF – Graphical Unit Cell Refinement.
- Cenpes – Centro de Pesquisas da Petrobrás
- CEPAT – Laboratório de Referência para a Qualidade de Combustíveis da ANP.
- CP-MAS – polarização cruzada e Rotação no Ângulo Mágico.
- DBT – dibenzotiofeno.
- DRIFTS – espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier.
- DTA – análise térmica diferencial.
- DTG – termogravimetria derivada.
- DRX – difração de raios-X.
- EFAL – alumínio fora da rede.
- FAU – zeólita faujasita.
- FCC – Fábrica Carioca de Catalisadores.
- FID – detector de ionização de chama.
- FRX – fluorescência de raios-X
- FTIR – espectroscopia na região do infravermelho.
- HDS – processo industrial: hidrodessulfurization.
- HPW – ácido 12-tungstofosfórico.
- ICP-AES – espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado.
- IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry.
- IV - infravermelho
- IZA – International Zeolite Association.
- MFI – zeólita ZSM-5.
- MOR – zeólita mordenita.

MTG – processo industrial: methanol-to-gasoline

Nd-YAG – Nd:Y₃Al₅O₁₂.

Py – piridina.

RMN – ressonância magnética nuclear.

SBU – unidade secundária de construção.

TG – termogravimetria.

TPAOH – hidróxido de tetrapropilamônio.

TPA⁺ - cátion tetrapropilamônio

TPD – termodessorção programada.

TMS – tetrametilsilano.

USY – zeólita Y ultra estável.

ZSM – zeolite synthetic móbil.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Unidades secundárias de construção (SBU)..... | 9 |
| Figura 2: Unidades estruturais básicas, estruturas microporosas e dimensões de poros das zeólitas X e Y, ZSM-12 e ZSM-5..... | 11 |
| Figura 3: Unidade secundária de construção da ZSM-5, formada de tetraedros SiO ₄ (C ₅ -T ₁)..... | 12 |
| Figura 4: Representação tridimensional da ZSM-5: (a) Estrutura mostrando o empilhamento de lâminas. (b) Representação esquemática da estrutura do poro intracristalino..... | 13 |
| Figura 5: Micrografia eletrônica dos cristais de ZSM-5. (a) pastilhas de 2 x 2 x 1 μm; (b) Barras de 80 x 10 x 10 μm..... | 14 |
| Figura 6: Titanossilicalita, TS-1..... | 15 |
| Figura 7: Modelo proposto do sítio ácido de Brønsted..... | 17 |
| Figura 8: Parte da estrutura cristalina de uma zeólita ZSM-5 ilustrando os sítios ácidos..... | 19 |
| Figura 9: Representação estrutural do tiofeno..... | 24 |
| Figura 10: Isoterma de adsorção (A: curva de adsorção, D: curva de dessorção) para H-ZSM-5 calcinada a 450°C..... | 41 |
| Figura 11: Isoterma de adsorção (A: curva de adsorção, D: curva de dessorção) para Nb(19)HZSM-5 calcinada a 450°C..... | 41 |
| Figura 12: Curvas TG/DTG/DTA da zeólita NH ₄ ZSM-5 da temperatura ambiente até 1400°C..... | 42 |
| Figura 13: Curvas de TG/DTA da zeólita Nb(19)NH ₄ ZSM-5 sem calcinar..... | 42 |
| Figura 14: Curvas TG das amostras não calcinadas de (a) Nb(2)NH ₄ ZSM-5, (b) Nb(5)NH ₄ ZSM-5, (c) Nb(13)NH ₄ ZSM-5 e (d) Nb(19)NH ₄ ZSM-5..... | 43 |
| Figura 15: Curvas DTG das amostras não calcinadas de (a) Nb(2)NH ₄ ZSM-5, (b) Nb(5)NH ₄ ZSM-5, (c) Nb(13)NH ₄ ZSM-5 e (d) Nb(19)NH ₄ ZSM-5..... | 43 |
| Figura 16: Curvas de TG/DTG/DTA do complexo oxalato amoniacal de nióbio, NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) _n , sem calcinar..... | 45 |
| Figura 17: Curvas TG das amostras (a) Nb(2)HZSM-5, (b) Nb(5)HZSM-5, (c) Nb(13)HZSM-5 e (d) | |

| | |
|---|----|
| Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 450 °C/8h..... | 48 |
| Figura 18: Curvas TG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 550 °C/2h..... | 49 |
| Figura 19: DRX da zeólita NH ₄ ZSM-5. Destaque para o DRX simulado (IZA) no canto superior..... | 51 |
| Figura 20: DRX das amostras protônicas de HZSM-5 calcinadas nas temperaturas de 450 °C e 550 °C. Destaque para o DRX simulado (IZA) no canto superior..... | 52 |
| Figura 21: Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) NH ₄ ZSM-5, (b) Nb(2)NH ₄ ZSM-5, (c) Nb(5)NH ₄ ZSM-5, (d) Nb(13)NH ₄ ZSM-5 e (e) Nb(19)NH ₄ ZSM-5, sem calcinar..... | 53 |
| Figura 22: Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5, calcinadas a 450 °C..... | 53 |
| Figura 23: DRX das zeólitas (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5, calcinadas a 550°C..... | 54 |
| Figura 24: Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinadas em 450 (I) e 550°C (II). Destaque para DRX de Nb ₂ O ₅ tratado a 550°C (II) no canto superior..... | 56 |
| Figura 25: Variação do volume da cela unitária das amostras Nb(x)NH ₄ ZSM-5 preparadas com diferentes conteúdos de nióbio..... | 57 |
| Figura 26: Variação do volume da cela unitária das amostras Nb(x)HZSM-5 tratadas a 450°C com diferentes conteúdos de nióbio..... | 57 |
| Figura 27: Espectros de MAS-RMN (1) e CP-MAS de ²⁹ Si (2): (a) NH ₄ ZSM-5 e (b) HZSM-5..... | 59 |
| Figura 28: Espectros de MAS-RMN (1) e CP-MAS de ²⁹ Si (2): (a) Nb(19)NH ₄ ZSM-5 e (b) Nb(19)HZSM-5..... | 59 |
| Figura 29: Espectros de MAS-RMN de ²⁹ Si de (a) NH ₄ ZSM-5 e (b) Nb(19)ZSM-5, nas formas (1) não calcinada e (2) calcinada a 450 °C..... | 63 |
| Figura 30: Espectros de MAS-RMN de ²⁷ Al das amostras (a) Nb(2)HZSM-5, (b) Nb(5)HZSM-5, (c) Nb(13)HZSM-5 e (d) Nb(19)HZSM-5..... | 64 |
| Figura 31: Espectro FTIR da região de 2000-400 cm ⁻¹ para as zeólitas: (a) Nb(19)NH ₄ ZSM-5, (b) Nb(19)-HZSM-5, (c) NH ₄ ZSM-5 e (d) HZSM-5..... | 66 |

| | |
|--|----|
| Figura 32: Espectro FTIR da região de 1400-400 cm^{-1} para zeólita (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 450°C/8h..... | 67 |
| Figura 33: Espectro FTIR da região de 2000-400 cm^{-1} para zeólita (a) HZSM-5, (b)Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 550°C/2h..... | 68 |
| Figura 34: Espectro FTIR da região de 1600-400 cm^{-1} para zeólita (a) $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e (b) Nb(13) $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ | 69 |
| Figura 35: Espectros de DRIFTS da região de 4000-2800 cm^{-1} para zeólita HZSM-5..... | 70 |
| Figura 36: Espectros de DRIFTS da região de 4000-3000 cm^{-1} para as zeólita (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5, calcinadas a 450°C. Destaque para espectros de HZSM-5 (em vermelho) e Nb(19)HZSM-5 (em preto) no canto superior..... | 71 |
| Figura 37: Espectros de FT-Raman de (a) Nb_2O_5 , (b) Nb(2)HZSM-5 (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinados a 450°C..... | 72 |
| Figura 38: Espectros de FT-Raman da zeólita (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5, calcinadas a 550°C | 73 |
| Figura 39: Espectros FTIR após adsorção de piridina gasosa dos catalisadores: (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(15)HZSM-5 e (e) Nb(25)HZSM-5 calcinados a 450°C/8h..... | 76 |
| Figura 40: Espectros FTIR após adsorção de piridina líquida dos catalisadores: (a) HZSM-5, (b) Nb(5)HZSM-5, (c) Nb(13)HZSM-5 e (d) Nb(19)HZSM-5 calcinados a 450°C/8h..... | 77 |
| Figura 41: Espectros FTIR após adsorção de piridina gasosa dos catalisadores: (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinados a 550°C/2h..... | 78 |
| Figura 42: Curvas DTG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 450°C/8h..... | 79 |
| Figura 43: Curvas DTG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 550°C/2h..... | 79 |
| Figura 44: Curvas DTG das amostras (a) HZSM-5 e (b) Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 550°C/8h..... | 80 |

| | |
|---|----|
| Figura 45: Curva de adsorção para as mostras de HZSM-5 e Nb(19)HZSM-5 calcinadas a (a) 450°C/8h e (b) 550°C/8h..... | 82 |
| Figura 46: Gráfico da variação da quantidade de S (%) removida por Nb(x)HZSM-5 calcinado a 450°C/8h..... | 83 |
| Figura 47: Gráfico da variação da quantidade de S (%) removida da zeólita Nb(x)HZSM-5 calcinado a 450°C/8h..... | 84 |
| Figura 48: Conversão da reação de esterificação do ácido oléico em 4h catalisada pelas zeólitas Nb(x)HZSM-5 calcinadas a 550 °C/2h, numa razão molar álcool:ácido = 15..... | 86 |
| Figura 49: Isoterma de adsorção (A: curva de adsorção, D: curva de dessorção) para NH ₄ ZSM-5..... | 89 |
| Figura 50: Isotermas de adsorção (A: curva de adsorção, D: curva de dessorção) para zeólita protônica originada de troca iônica com íon NH ₄ ⁺ | 89 |
| Figura 51: Curvas TG/DTG/DTA da zeólita NH ₄ ZSM-5 da temperatura ambiente até 1400°C..... | 90 |
| Figura 52: Curvas TG/DTG/DTA da zeólita Nb(25) NH ₄ ZSM-5 da temperatura ambiente até 1400°C.... | 90 |
| Figura 53: Curvas de DTG das amostras preparadas de (a) Nb(2)NH ₄ ZSM-5, (b) Nb(5)NH ₄ ZSM-5, (c) Nb(10)NH ₄ ZSM-5, (d) Nb(15)NH ₄ ZSM-5 e (e) Nb(25)NH ₄ ZSM-5..... | 93 |
| Figura 54: Curvas de TG das amostras preparadas de (a) Nb(2)NH ₄ ZSM-5,(b) Nb(5)NH ₄ ZSM-5, (c) Nb(10)NH ₄ ZSM-5, (d) Nb(15)NH ₄ ZSM-5 e (e) Nb(25)NH ₄ ZSM-5..... | 94 |
| Figura 55: Curvas de TG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 450°C/8h..... | 95 |
| Figura 56: Curvas de TG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(10)HZSM-5 e (e) Nb(25)HZSM-5 calcinadas a 550°C/2h..... | 95 |
| Figura 57: Curvas de TG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5 e (d) Nb(25)HZSM-5 calcinadas a 600°C/2h..... | 96 |
| Figura 58: DRX da zeólita NH ₄ ZSM-5. Destaque para o DRX simulado (IZA) de TPA/ZSM-5..... | 98 |
| Figura 59: DRX das amostras protônicas de NH ₄ ZSM-5 calcinadas nas temperaturas de (a) 450 °C, (b) 550 °C e (c) 600°C..... | 98 |
| Figura 60: Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) NH ₄ ZSM-5,(b) Nb(2)NH ₄ ZSM-5, (c) Nb(5)NH ₄ ZSM-5, (d) Nb(10)NH ₄ ZSM-5, (e) Nb(15)NH ₄ ZSM-5 e (f) Nb(25)NH ₄ ZSM-5, sem | |

| | |
|--|-----|
| calcinar..... | 98 |
| Figura 61: Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 450 °C | 100 |
| Figura 62: Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) HZSM-5,(b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(15)HZSM-5 e (e) Nb(25)HZSM-5 calcinadas a 550 °C..... | 100 |
| Figura 63: Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(10)HZSM-5 e (e) Nb(15)HZSM-5 calcinadas a 600 °C..... | 101 |
| Figura 64: Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c)Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(15)HZSM-5, (e) Nb(25)HZSM-5 calcinadas em 550 °C (I) e 600°C (II)..... | 102 |
| Figura 65: Padrão de DRX de Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O em diferentes condições de calcinação: (a) 450°C/ 6h; (b) 500°C/3h; (c) 600°C/3h e (d) 800°C/ 3h..... | 103 |
| Figura 66: Espectros de MAS-RMN de ²⁹ Si de (a) NH ₄ ZSM-5 e (b) HZSM-5..... | 104 |
| Figura 67: Espectros de MAS-RMN de ²⁹ Si da zeólita (a) Nb(2)NH ₄ ZSM-5 e (b) Nb(2)HZSM-5..... | 105 |
| Figura 68: Espectros de MAS-RMN de ²⁹ Si de (a) NH ₄ ZSM-5 e (b) Nb(2)ZSM-5, nas formas (1) não calcinada e (2) calcinada a 550 °C | 106 |
| Figura 69: Espectros de MAS-RMN de ²⁷ Al das amostras (a1) NH ₄ ZSM-5, (b1) Nb(2)NH ₄ ZSM-5 e (c) HZSM-5, (b2)Nb(2)HZSM-5 puras e calcinadas a 550 °C, respectivamente | 107 |
| Figura 70: Espectro FTIR da região de 1500-400 cm ⁻¹ para zeólita (a) NH ₄ ZSM-5, (b)Nb(25)NH ₄ ZSM-5, (c) HZSM-5 e (d) Nb(25)HZSM-5 para correlação com os dados tabelados..... | 109 |
| Figura 71: Espectro FTIR da região de 1600-400 cm ⁻¹ para zeólita (a) NH ₄ ZSM-5, (b)Nb(2)NH ₄ ZSM-5, (c) Nb(5)NH ₄ ZSM-5, (d) Nb(10)NH ₄ ZSM-5, (e) Nb(15)NH ₄ ZSM-5 e (f) Nb(25)NH ₄ ZSM-5..... | 111 |
| Figura 72: Espectro FTIR da região de 1600-400 cm ⁻¹ para zeólita (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(10)HZSM-5, (e) Nb(15)HZSM-5 e (f) Nb(25)HZSM-5 calcinadas a 550 °C/2h..... | 111 |
| Figura 73: Espectro FTIR da região de 1600-400 cm ⁻¹ para zeólita (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(10)HZSM-5 (e) Nb(15)HZSM-5 calcinadas a 600 °C/2h..... | 112 |
| Figura 74: Espectros de FT-Raman da zeólita (a) Nb(2)HZSM-5, (b) Nb(5)HZSM-5, (c) Nb(10)HZSM-5, (d) Nb(15)HZSM-5 e (e) Nb(25)HZSM-5, calcinadas a 550°C/2h..... | 113 |

| | |
|---|-----|
| Figura 75: Espectros de FT-Raman da zeólita (a) Nb(2)HZSM-5, (b) Nb(5)HZSM-5, (c) Nb(10)HZSM-5, (d) Nb(15)HZSM-5 e (e) Nb(25)HZSM-5, calcinadas a 600°C/2h..... | 113 |
| Figura 76: Espectros de FTIR após adsorção de piridina nas zeólitas:(a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 450°C/2h | 117 |
| Figura 77: Espectros de FTIR após adsorção de piridina nas zeólitas: (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 550°C/2h | 117 |
| Figura 78: Espectros de FTIR após adsorção de piridina nas zeólitas: (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 600°C/2h /2h | 118 |
| Figura 79: Curvas de DTG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(25)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 450°C/8h..... | 119 |
| Figura 80: Curvas de DTG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 550°C/2h..... | 119 |
| Figura 81: Curvas de DTG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 600°C/2h..... | 120 |
| Figura 82: Curvas de DTG das zeólitas ZSM-5 protônicas derivadas da Zeolyst (em vermelho) e da FCC/Petrobrás (em preto) quando calcinadas em (a) e (b) 450, (c) e (d) 550 e (e) 600 °C..... | 121 |
| Figura 83: Gráfico da variação da quantidade de S (%) removida da zeólita Nb(x)HZSM-5 calcinada a 550 °C/2h..... | 123 |
| Figura 84: Comparação da variação da quantidade de S (%) removida entre as zeólitas: HZSM-5, Nb(2)HZSM-5, CuHZSM-5, CuNb(2)HZSM-5..... | 124 |
| Figura 85: Comparação da variação da quantidade de S (%) removida entre as zeólitas HZSM-5 de dois fabricantes: Zeolyst e FCC/Petrobrás calcinadas a 450 °C/8h..... | 124 |
| Figura 86: Conversão da reação de esterificação do ácido oléico em 4h catalisada pelas zeólitas Nb(x)HZSM-5 calcinadas a 550 °C/2h..... | 125 |
| Figura 87: Conversão da reação de esterificação do ácido oléico em 4h catalisada pelas zeólita (a) HZSM-5 e (b) Nb(2)HZSM-5 calcinadas a 550 °C/2h, com razão álcool:ácido = 15 e 30..... | 126 |
| Figura 88: Conversão da reação de esterificação do ácido oléico em 24h catalisada pelas zeólita (a) HZSM-5 e (b) Nb(2)HZSM-5 calcinadas a 550 °C/2h..... | 127 |

LISTA DE ESQUEMAS

| | |
|--|----|
| Esquema 1. Tipos de seletividade de forma com peneiras moleculares: (a) seletividade de reagente, (b) seletividade de produto e (c) seletividade do estado de transição..... | 10 |
| Esquema 2. Equação da reação de esterificação..... | 25 |
| Esquema 3. Mecanismo da reação de esterificação via catálise ácida..... | 26 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Características estruturais de algumas zeólitas..... | 11 |
| Tabela 2. Frequências vibracionais de Infravermelho na região da piridina adsorvida (1700-1400 cm ⁻¹) sobre sólidos ácidos..... | 19 |
| Tabela 3. Fases e estruturas cristalinas do Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O formadas a partir de diferentes tratamentos térmicos..... | 22 |
| Tabela 4. Análises químicas e propriedades de superfície das zeólitas..... | 39 |
| Tabela 5. Faixas de temperatura e respectivas perdas de massa obtidas a partir das curvas TG/DTG para as amostras sem calcinação..... | 46 |
| Tabela 6. Dados da termodecomposição das amostras HZSM-5 e Nb(x)HZSM-5 (X=2, 5, 13 e 19%), nas formas calcinadas, à razão de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até 1400°C..... | 48 |
| Tabela 7. Dados de DRX de pó para a zeólita NH ₄ ZSM-5 pura..... | 50 |
| Tabela 8. Cristalinidade das zeólitas..... | 58 |
| Tabela 9. Valores dos cálculos obtidos da razão Si/Al..... | 62 |
| Tabela 10. Número de onda de absorção (em cm ⁻¹) médio no Infravermelho das zeólitas não calcinadas (NH ₄ ZSM-5 e Nb(x)NH ₄ ZSM-5) e calcinadas (HZSM-5 e Nb(x)HZSM-5), na região de 1300-400 cm ⁻¹ | 66 |
| Tabela 11. Principais Frequências de absorção (em cm ⁻¹) nos espectros Raman de compostos de Nb..... | 11 |
| Tabela 12. Número de sítios ácidos calculados por TG/DTG..... | 75 |
| Tabela 13. Análise química por FRX da concentração de S na gasolina..... | 83 |
| Tabela 14. Análise química por FRX da concentração de enxofre (S) na solução..... | 84 |
| Tabela 15. Análise química e propriedades de superfície das zeólitas..... | 88 |
| Tabela 16. Faixas de temperaturas dos eventos de termodecomposição obtidas a partir das curvas de DTG para as amostras preparadas (Figura 53)..... | 91 |
| Tabela 17. Perdas de massa (%) obtidas a partir das curvas de TG para as amostras preparadas (Figura | |

| | |
|--|-----|
| 54)..... | 92 |
| Tabela 18. Comparação das características estruturais das zeólitas preparadas utilizando padrão de DRX na região de $2\theta = 22,5 - 25,0^\circ$ | 99 |
| Tabela 19. Valores dos cálculos obtidos da razão Si/Al..... | 106 |
| Tabela 20. Número de onda de absorção (em cm^{-1}) médio no Infravermelho das zeólitas preparadas (NH ₄ ZSM-5 e Nb(x)NH ₄ ZSM-5) e calcinadas (HZSM-5 e Nb(x)HZSM-5), na região de 1300-400 cm^{-1} | 110 |
| Tabela 21. Número de sítios ácidos das zeólitas calculados por TG/DTG..... | 114 |
| Tabela 22. Frequências vibracionais de Infravermelho na região da piridina adsorvida (1700-1400 cm^{-1}) sobre zeólitas Nb(x)HZSM-5, x=2 e 5% de Nb ₂ O ₅ e sua respectiva zeólita de partida..... | 116 |
| Tabela 23. Análise química por FRX da concentração de enxofre (S) na solução..... | 122 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Introdução

O termo zeólita é empregado a um grupo de minerais com características estruturais comuns. A princípio, se destinava apenas aos minerais naturais que apresentavam propriedades específicas, tais como, permuta de íons e dessorção reversível de moléculas de água e, atualmente, “zeólita” engloba também minerais sintéticos. Essa família de minerais apresenta estrutura de rede de aluminossilicatos hidratados, isto é, um esqueleto cristalino formado pelo arranjo tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- .¹

As zeólitas são conhecidas há mais de dois séculos quando da descoberta do mineral estilbita ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$) na década de 1750 pelo então mineralogista sueco Axel Cronsted, que foi o responsável pela designação **zeólitos**, de origem grega (*zeo* : que ferve e *lithos*: pedra).²

Há ocorrência de zeólitas naturais nas rochas vulcânicas da Sicília (analcima, chabazita, herschelita, epistilbita, gmelinita, gonnardita, mesolita e thomsonita), França e EUA, bem como em rochas sedimentares no México (mordenita e cliptonita).² No sul do Brasil têm ocorrência de zeólitas mordenita, chabazita e estilbita, consideradas ricas em sílica, embora elas se distribuam também pelos países da Irlanda, EUA e Nova Zelândia.² Elas são formadas a partir de um magma basáltico cujos resíduos contêm SiO_2 (produção secundária) sob condições de súbita queda de temperatura. E também se formam quando este magma expelido entra em contato com soluções salinas e alcalinas.³

Têm-se conhecimento de cerca de mais de 35 zeólitas naturais com diferentes topologias de rede, compreendendo assim, o maior grupo de aluminossilicatos com estrutura de rede. Não obstante, a demanda desses minerais é largamente abastecida pelo uso das zeólitas sintéticas que já ultrapassam a casa da centena (~ 130).⁴

As primeiras zeólitas sintéticas, X, Y e A, que têm estrutura e topologia relacionadas com o mineral do tipo faujasita, encontraram aplicações industriais com bastante rapidez nas áreas de catálise, adsorção e permuta iônica,⁵ sobrepujando minerais como a estilbita que, somente dois séculos depois da sua descoberta, é que foi empregada na indústria como trocador iônico e, há três décadas passadas, como catalisador em várias

reações químicas.² A vantagem da utilização da zeólita sintética sobre a natural deve-se, primeiramente, às próprias limitações do mineral, que contém fases impuras indesejáveis e composição química não definida, isto é, pode variar de um depósito mineral para outro e até mesmo de uma camada para outra no mesmo depósito⁶ e, também, ao fato da zeólita sintética permitir um ajuste das suas propriedades, tais como dimensão dos cristalitos, composição, polaridade, etc. Por exemplo, no caso da adsorção e catálise, considerando apenas a dimensão dos cristalitos, deve-se oferecer uma zeólita com cristalitos inferiores a 1 μm e, na permuta iônica em detergentes, com dimensões de 3-4 μm .⁵

Mas o grande impulso mesmo, em termos de pesquisa científica e tecnológica das zeólitas, veio a ocorrer na segunda metade do século passado, a ponto de, nos dias atuais, se conhecer mais de 10.000 patentes voltadas para a síntese das mesmas.¹ Inicialmente, as sínteses tentavam imitar as condições naturais, sendo realizadas em elevadas temperaturas e pressões, por longos períodos de tempo, até mesmo meses. Hoje, em circunstâncias mais brandas, os sólidos são sintetizados sob condições hidrotérmicas, a partir de soluções aquosas saturadas de composição apropriada, numa faixa de temperatura entre 25 - 300°C.⁴

Hoje, graças, principalmente, ao trabalho pioneiro de R. M. Barrer e R. M. Milton,⁵ várias zeólitas com uma estreita distribuição de dimensões de poros, não possuem análogos naturais. Como nesses sólidos as dimensões dos poros e cavidades são da ordem das dimensões moleculares, eles foram batizados de *peneiras moleculares* (por Mc Baian, 1932).⁷ De fato, existem pelo menos cerca de 130 estruturas diferentes de peneiras moleculares, entre naturais e sintéticas.⁸

Até o início da década de 1960, esses sólidos, inclusive as zeólitas X, Y e A, eram preparados utilizando apenas reagentes inorgânicos, sendo que, progressivamente, um grande avanço foi dado através da aplicação de componentes orgânicos (cátions amônio, R_4N^+) aos géis de síntese. E com essa motivação foram sendo desenvolvidas novas zeólitas sintéticas com maior teor de silício, como a zeólita β , e as ditas ricas em silício, tais quais as zeólitas ZSM (ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-39 e ZSM-48) ou MFI, com importante aplicação em reações bastante seletivas. Uma de maior destaque é a produção de gasolina a partir de metanol sobre ZSM-5, obtendo-se uma gasolina rica em aromáticos e olefinas com elevado índice de octano.⁹

A primeira patente da zeólita ZSM-5, só foi publicada no ano de 1972 pelo laboratório Mobil's Paulsboro Research Laboratory. E daí em diante, com o ajuste posterior de suas características físico-químicas, esse sólido tem se destacado como uma das famílias de catalisadores industriais dos mais importantes.

De fato, a partir da aplicação pioneira (zeólitas X e Y, em 1962) em processos de craqueamento de petróleo, as zeólitas são consideradas os catalisadores ácidos mais importantes na indústria química, com forte aplicação no refinamento de petróleo, petroquímica, síntese orgânica e ainda na produção da química fina.⁸ A razão da eficiência desse sólido no domínio da catálise se deve à sua elevada área superficial (até $700 \text{ m}^2/\text{g}$)¹⁰ e capacidade de adsorção, além de uma estrutura contendo uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma e ainda permite a criação de sítios ativos, isto é, o controle do número e força dos sítios ácidos.¹¹

Não obstante, a zeólita pode ser modificada segundo estratégias variadas, sempre com o propósito da mesma adquirir propriedades catalíticas específicas de potencial interesse para a indústria. Por exemplo, a zeólita ZSM-5 permutada com níquel possui seletividade de forma e têm sido utilizada em processos catalíticos de grande interesse industrial como é o caso da recuperação do orto e para-xileno a partir de hidrocarbonetos aromáticos em C_8 .^{12,13} É interessante notar também o drástico aumento de atividade para benzilação do benzeno quando os átomos de Al da rede são parcial ou completamente substituídos por Ga ou Fe na zeólita ZSM-5¹⁴, e assim por diante.

Mais recentemente, a preparação de peneiras moleculares contendo metais de transição e/ou terras-raras constitui-se uma área de acelerado desenvolvimento por causa do caráter bifuncional de tais materiais em reações das mais variadas e ao fato de que a presença do metal pode aumentar a estabilidade térmica e catalítica da estrutura zeolítica, bem como influenciar na acidez da mesma.^{12,15}

Nos últimos anos, o metal de transição nióbio tem sido usado como um importante constituinte dos catalisadores heterogêneos, agindo como componente ativo ou como promotor em formulações híbridas com outros compostos inorgânicos. A síntese desses sólidos ácidos contendo nióbio leva a produtos que podem ser utilizados em processos envolvendo catálise ácida e/ou adsorção.

Partindo da premissa, para este trabalho foi priorizado um sistema ZSM-5 contendo nióbio, sendo preparado pelo método de impregnação, tendo como enfoque principal o estudo da medida de acidez desses compostos para fins petroquímicos.

Objetivos

Estudos recentes de zeólitas contendo Ti, V, Fe e outros metais de transição tem atraído muito interesse como catalisadores para oxidações seletiva.¹² Zeólita ZSM-5 contendo cátion metálico, tais como, Cu, Co, Ni, Mn, Ga, etc., possui atividade notável perante outras estruturas zeolíticas. Isto porque esses sólidos são mais complexos, pois exibem duas fases distintas, sendo uma cristalina (zeólita) e a outra que pode ser amorfa ou cristalina (óxido metálico). Desse modo, a microestrutura do sólido apresenta-se diferente, não só na composição química, como também nas propriedades físico-químicas, entre outras.

Em vista desta tendência, o grupo de pesquisa em catálise (LabCat) deste Instituto (IQ-UnB) vem realizando estudos com catalisadores sólidos incorporados com nióbio (Nb/SiO₂, Nb/SiO₂-Al₂O₃, Nb/MCM-41 e HPW/Nb₂O₅ ou HPW/Nb). O enfoque principal é na acidez do catalisador. Nas reações que ocorrem por catálise zeolítica, a atividade, estabilidade e seletividade dos produtos são determinados pela acidez do catalisador (i.e., número, natureza, força e densidade de sítios ácidos), sendo que certas reações demandam sítios ácidos muito fortes (Brönsted) enquanto outras podem ser catalisadas por sítios ácidos mais fracos (Lewis).¹⁴

Objetivo geral

Por meio do conhecimento das propriedades estruturais e físico-químicas dos materiais sintetizados com Nb, pretende-se preparar catalisadores mais eficientes, desde a sua ativação até sua regeneração. A incorporação de nióbio em zeólitas pode ser efetuada pela adição da matriz de interesse (MCM-41, Beta, ZSM-5, etc) utilizando diferentes sais precursores de nióbio. Para tanto, foram preparados sistemas ZSM-5 com várias proporções nióbio/zeólita. Modificações assim são bastante promissoras e podem contribuir significativamente no estudo da acidez dos catalisadores sólidos.

Portanto, espera-se que os sistemas em estudo Nb/ZSM-5, viabilizem uma abordagem semelhante aquela feita com Nb/SiO₂-Al₂O₃ e Nb/MCM-41 em nosso laboratório, fornecendo subsídios para uma avaliação mais abrangente do controle sintético do catalisador e sua influência na atividade, estabilidade e seletividade na

conversão catalítica. Por outro lado, a presença de Nb na zeólita poderia alterar as propriedades ácidas da mesma, proporcionando uma maior atividade para reações específicas, tais como, esterificação e dessulfurização.

Objetivos específicos

Mediante as considerações acima citadas, podem-se resumir os objetivos específicos da seguinte forma:

- ◆ Preparação de zeólitas ZSM-5 de duas fontes (Zeolyst e FCC/Petrobrás) contendo 2 - 25% de Nb₂O₅;
- ◆ Caracterização estrutural dos sistemas ZSM-5 modificados com Nb₂O₅ ;
- ◆ Caracterização dos catalisadores dando ênfase nas suas propriedades ácidas;
- ◆ Aplicação dos sistemas em estudo, Nb(x)ZSM-5, no processo de dessulfurização de combustível e ainda na reação de esterificação do ácido oléico.

CAPÍTULO 2

ABORDAGEM TEÓRICA

ABORDAGEM TEÓRICA

2.1 Estrutura das Zeólitas

Os sólidos cristalinos zeólitas são aluminossilicatos contendo uma estrutura tridimensional com poros uniformes de dimensão comparável à de moléculas orgânicas alifáticas. Suas unidades básicas estruturais são os tetraedros de SiO_4 ou AlO_4^- que estão ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio resultando numa macromolécula inorgânica de estrutura microporosa.⁵

Devido a multiforme combinação dos tetraedros, agrupando-se desde um simples anel de quatro membros (tetraedros TO_4) até ao maior poliedro (**Figura 1**) as zeólitas apresentam grande diversidade estrutural e química.

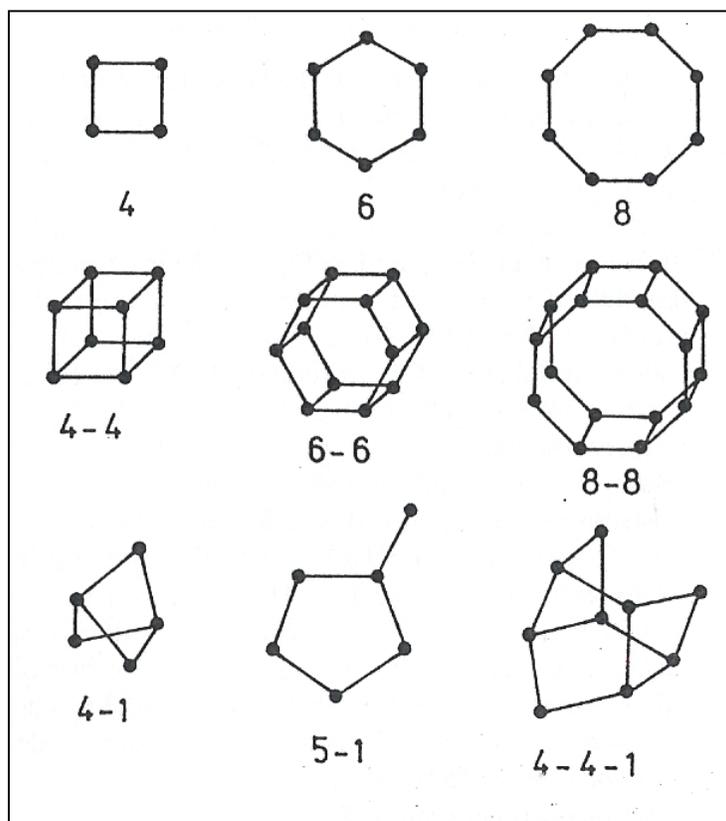


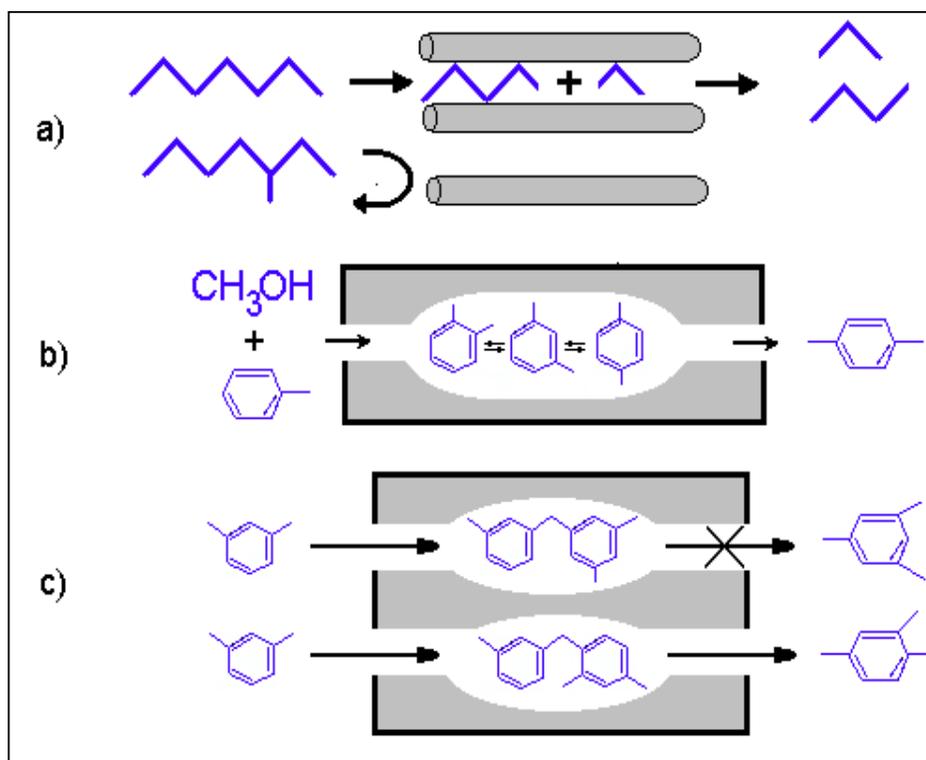
Figura 1. Unidades secundárias de construção (SBU).

Sua composição química pode ser representada pela fórmula empírica geral:



onde o termo em colchetes corresponde à célula unitária e $(x + y)$ o número de tetraedros por célula; M é o cátion metálico. Na estrutura zeolítica existem canais, intersecção de canais e/ou cavidades com dimensões variando de 0,2 a 1 nm, nos quais se encontram moléculas de água, e pequenos cátions (M) que compensam a carga negativa produzida pelos tetraedros AlO_4^- presente na rede.⁶

Após o processo de desidratação da zeólita, o espaço livre que fica disponível pode ser ocupado por outras espécies moleculares cuja forma e tamanho sejam compatíveis com o tamanho das cavidades e poros, conferindo à estrutura diferentes tipos de seletividade de forma, conforme ilustrada no **Esquema 1**.



Esquema 1. Tipos de seletividade de forma com peneiras moleculares:⁷(a) seletividade de reagente, (b) seletividade de produto e (c) seletividade do estado de transição.

A difusão de moléculas (reagentes e produtos) nos microporos das zeólitas tem um papel determinante em catálise. Sendo assim, a **Tabela 1** mostra uma classificação das zeólitas conforme o tamanho de poro e, do mesmo modo, uma notação utilizada pela IZA (International Zeolite Association) que serve para designar o tipo de estrutura zeolítica.

Tabela 1. Características estruturais de algumas zeólitas.^{2, 7, 16}

| Tamanho do microporo | Diâmetro do poro(Å) | Nome comum | Tipo estrutural | Fórmula –Classificação Meier |
|--------------------------------------|---------------------|---------------------------|-----------------|--|
| Pequeno (Anel de 8) | 4.1 | Zeólita A | LTA | $[\text{Na}^+_{12}(\text{H}_2\text{O})_{27}]_8[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]_8$ Grupo C ₄ -C ₄ * |
| Intermediário (anel de 10) | 5.3 x 5.6 | TS-1, ZSM-5 | MFI | $[\text{Na}^+_n(\text{H}_2\text{O})_{16}]_n[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$, n < 27 Grupo C ₅ -T ₁ * |
| Largo (anel de 12) | 7.4 ~6 x ~7 | Zeólita X, Y Zeólita β | FAU BEA | $[(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+)_{29}(\text{H}_2\text{O})_{240}]_8[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]$ $[\text{Na}^+_7]_7[\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}]$; Grupo C ₆ -C ₆ * |

*Classificação estrutural segundo Meier¹

As aberturas dos poros são limitadas por átomos de oxigênio dos tetraedros conectados e, numa primeira aproximação, o tamanho limite da abertura do canal principal é governado pelo tamanho do anel, que pode envolver 6, 8, 10 ou 12 átomos de oxigênio. Podendo alcançar um máximo de abertura com anéis regulares, como pode ser visualizado na **Figura 2**.

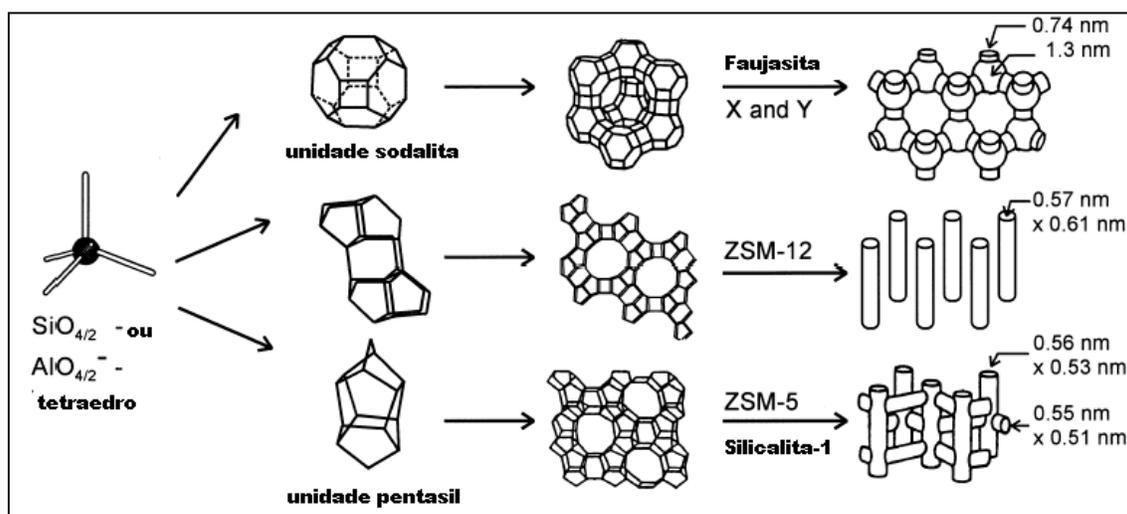


Figura 2. Unidades estruturais básicas, estruturas microporosas e dimensões de poros das zeólitas X e Y, ZSM-12 e ZSM-5.⁶

2.2 Zeólita ZSM-5

O grande interesse na zeólita ZSM-5 advém, principalmente, da sua aplicação em craqueamento de parafinas, isomerização, conversão de metanol a gasolina (MTG), e muitas outras. Ela foi originalmente sintetizada utilizando o cátion tetrapropilamônio (TPA) que, depois, pôde ser substituído por outros compostos orgânicos e, posteriormente, a síntese na ausência de composto orgânico de uma ZSM-5 inorgânica por Chao.¹⁷ A sua fórmula empírica (por célula unitária) pode ser descrita como: $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$.

Do ponto de vista estrutural, a ZSM-5 é membro da família pentasil pertencente ao grupo $\text{C}_5\text{-T}_1$, que é caracterizada por uma elevada razão Si/Al (entre 15 e ∞). A substituição do íon Si^{4+} por Al^{3+} nessa estrutura, requer prótons adicionais; que, por sua vez, causam aumento na acidez dessa zeólita e, do mesmo modo, aumento de sua atividade.

A estrutura da ZSM-5 é formada pelo empilhamento de lâminas, construídas a partir de unidades estruturais menores (unidades secundárias de construção, SBU), do tipo $\text{C}_5\text{-T}_1$ (**Figura 3**) que vão se associando.

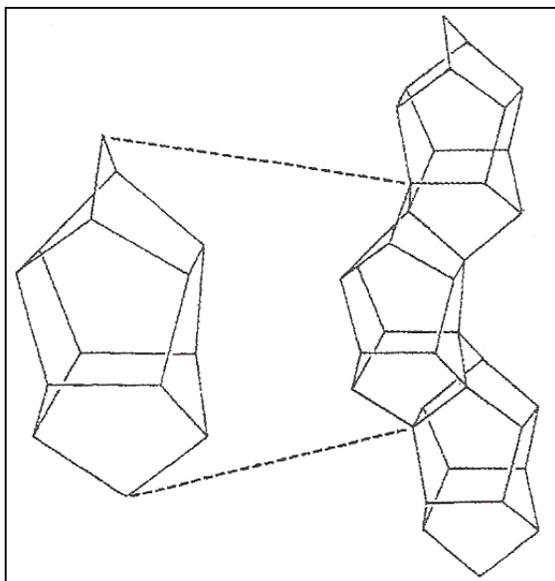


Figura 3. Unidade secundária de construção da ZSM-5, formada de tetraedros SiO_4 ($\text{C}_5\text{-T}_1$).

De uma lâmina para outra ocorre uma rotação de 180° , resultando em uma estrutura tridimensional formada por canais elípticos que se cruzam, e dois sistemas de poro, um dos quais reto e o outro sinusoidal. (**Figura 4**).

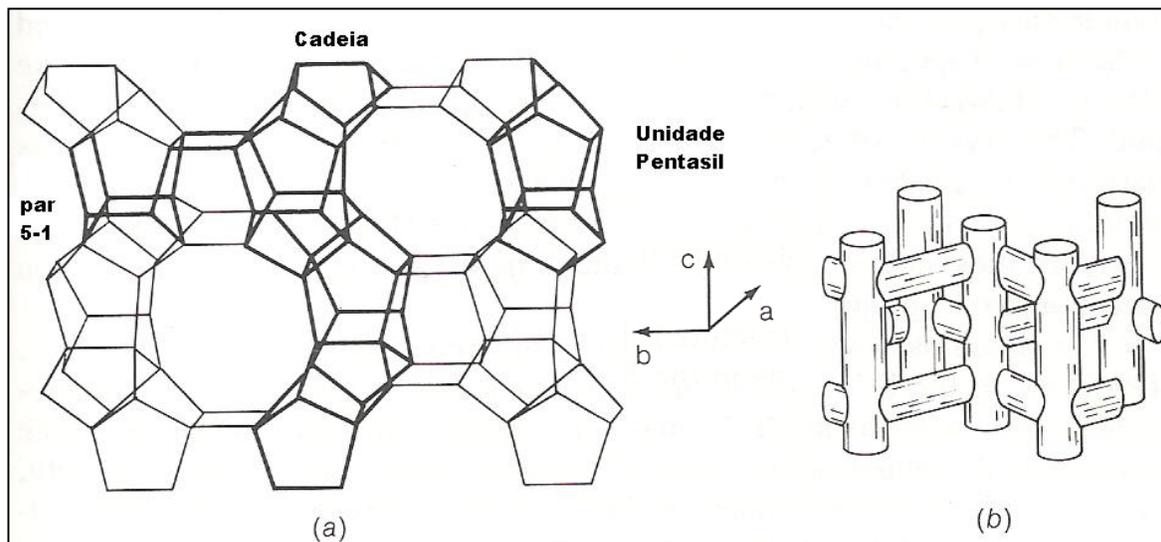


Figura 4. Representação tridimensional da ZSM-5: (a) Estrutura mostrando o empilhamento de lâminas. (b) Representação esquemática da estrutura do poro intracristalino.⁹

O acesso a esses canais se dá através dos poros formados por anéis de 10 átomos de oxigênio, de aproximadamente 6Å de diâmetro.^{1,18} A dimensão dos poros e a intersecção dos mesmos são essenciais para a produção de componentes da gasolina. Moléculas com 6 ou mais átomos de carbono não são produzidas em zeólitas com abertura de anel contendo 6 átomos de oxigênio, tampouco contendo 12 que chegam a formar compostos C-11 e C-12, altamente indesejáveis para gasolina.

O tamanho dos cristais zeolíticos é da ordem de um a vários micrômetros. ZSM-5 possui a versatilidade de ser sintetizada na forma de cristais pequenos (tamanho inferior a 5 nm) ou grandes (superior a 100 µm), **Figura 5.**¹⁰ E isso tem interesse relevante em aplicações catalíticas, visto que, na condição de pequenos cristais, a trajetória da difusão das moléculas reagentes e produtos tornar-se-ia mais curta, proporcionando maior velocidade de reação; em contrapartida, o fenômeno da seletividade de forma, que ocorre dentro do sistema de canais e cavidades, poderia ser afetado.⁶ Assim, ambos, aumento ou diminuição dos cristais, deve ser ou não apreciado para aplicação específica.

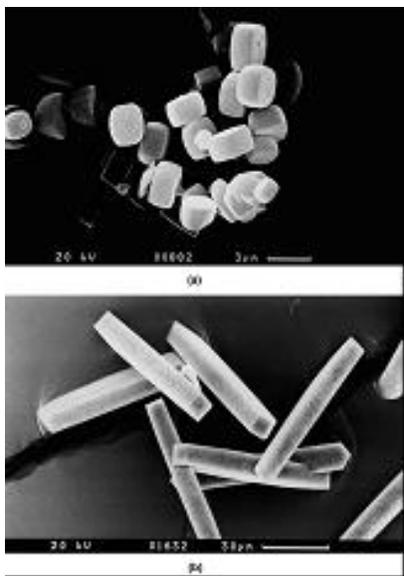


Figura 5. Micrografia eletrônica dos cristais de ZSM-5. (a) pastilhas de 2 x 2 x 1 μm ; (b) Barras de 80 x 10 x 10 μm .⁶

2.3 Modificação das Zeólitas

Os átomos de Si e Al na rede de aluminossilicatos são referidos como átomos T. Além destes, um número de outros elementos, podem ocorrer como átomos T. Materiais contendo Ti, V, Fe e outros metais de transição nas suas estruturas, têm atraído muito interesse como catalisadores para oxidação seletiva.⁸ O exemplo mais proeminente é a titanossilicalita-1 (TS-1) que tem a mesma estrutura da ZSM-5, possui alta atividade na catálise de oxidação e não apresenta fenômenos de desativação.⁴

Ademais, os catalisadores bifuncionais, contendo ambos, sítios de Brønsted e uma fase ativa representada por um metal nobre (Pd ou Pt), são extremamente necessários em processos que trabalham sob pressão de hidrogênio, tais como hidrocraqueamento de destilados pesados de petróleo ou hidroisomerização de gasolina leve.⁶

Os metaloaluminossilicatos também podem atuar como catalisadores para reações redox em fase gasosa, as quais são empregadas para fins de proteção ambiental através da eliminação de poluente, tais como os óxidos de nitrogênio (N_2O , NO e NO_2 , gases estufa e responsáveis por chuvas ácidas) e monóxido de carbono. E nesse sentido, o catalisador Cu-ZSM-5 tem se mostrado um dos mais ativo. Os metais podem ser facilmente incorporados dentro do sólido através de troca iônica. Porém, a modificação da zeólita não se prende a um único método, podendo ser realizada seguindo estratégias variadas, sempre

com a finalidade de aprimorar a sua atividade e seletividade catalítica. Assim sendo, os principais métodos utilizados são:

2.3.1. Troca Iônica

A estrutura do aluminossilicato possui uma carga negativa gerada pelo desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos T (por sítio de substituição). Essa carga negativa é compensada por cátions que podem ser permutados por outros cátions, permitindo, portanto, que espécies catiônicas de metais redox possam ser introduzidas por troca iônica.⁷

Nesse caso, a zeólita é suspensa em solução aquosa de um sal contendo o cátion desejado (e.g. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$), seguido da remoção da parte orgânica (ligante). Quando o processo de troca envolve um íon que após hidratação, torna-se instável, insolúvel, ou até mesmo volumoso para entrar nos poros da zeólita, é conveniente realizar a troca iônica no estado sólido.^{6,7}

2.3.2 Dopagem ou Substituição Isomórfica

Nesse processo, ocorre a incorporação de cátions metálicos que substituem isomorficamente uma fração dos átomos T da estrutura zeolítica. A possibilidade de inserção dos íons de metais de transição nos aluminossilicatos e aluminofosfatos, via substituição isomórfica, abriu um enorme campo de aplicações destes materiais na catálise redox, em especial com a titanossilicalita-1 (TS-1), **Figura 6**.

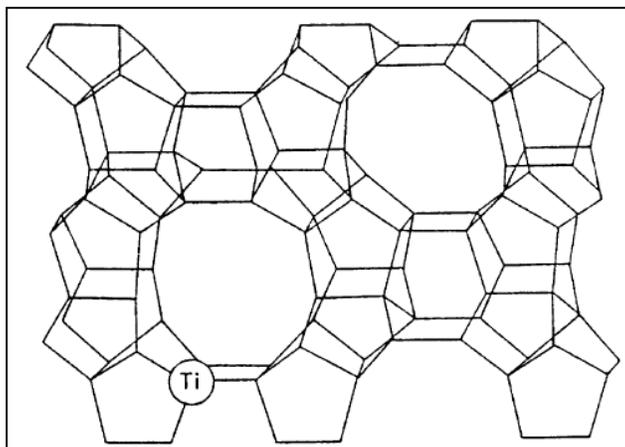


Figura 6. Titanossilicalita, TS-1.⁷

Na isomerização de xileno, são usados sistemas [Ni]-ZSM-5 e formas substituídas de [B]-ZSM-5, sendo que os últimos apresentam também, alta seletividade de forma na conversão de hidrocarbonetos a alquil-aromáticos. Acrescenta-se, da mesma forma, a esse grupo, as zeólitas contendo Ga, que devido às suas propriedades ácida e redox, são de grande interesse catalítico.

2.3.3 Pós-síntese

Um método alternativo à síntese direta das zeólitas é a modificação pós-síntese, partindo de uma zeólita cujas propriedades já são conhecidas.¹⁸ A mais comum é a desaluminização do material com o objetivo de aumentar a estabilidade térmica cristalina¹⁶ através da remoção total ou parcial dos átomos de Al da sua estrutura (maior razão Si/Al da rede).¹ A modificação química da estrutura zeolítica só é possível porque todos os sítios tetraédrico da superfície interna e externa do cristal são acessíveis às reações químicas (com ácidos, haletos de silício ou hexafluorosilicato, etc.).¹⁸

A desaluminização da zeólita Y (LZ-210) contribuiu significativamente para o aumento da estabilidade e seletividade desse material com relação aos produtos da gasolina (com alto número de octanas). Isto porque, além do Al ser removido da zeólita, foi também substituído por Si, tornando o cristal mais perfeito. Como consequência disso, tanto a estabilidade térmica quanto a resistência ácida do sólido foram reforçadas.¹⁹ Na peneira molecular [Si,V]-ZSM-5, os íons vanádio são introduzidos durante a síntese hidrotérmica ou via tratamento pós-síntese da silicalita-1 fazendo reagir H-ZSM-5 com VOCl_3 .¹⁹ A zeólita contendo maior razão Si/V é a que tem se mostrado mais seletiva aos componentes da gasolina (na conversão de metanol), e a que contém mais íons vanádio, mais seletiva à formação de olefinas C2-C4, sendo explicada pela ausência de fortes centros ácidos.

A modificação pós-síntese abrange também a utilização da zeólita como suporte para obtenção dos então conhecidos catalisadores suportados, construídos a partir de um suporte sólido sobre o qual se dispersa uma substância ativa. Eles são bastante atrativos porquanto a textura da zeólita, moldada com antecedência, é transmitida quase que exclusivamente (sem mudança) ao catalisador final, conferindo-lhe, portanto, porosidade e resistência mecânica.²⁰ Nesses materiais, a reação catalítica ocorre justamente na superfície interna, ou seja, nos poros da zeólita. As etapas de preparação desses sólidos compreendem:

síntese do suporte ou a própria zeólita comercial disponível, impregnação das espécies ativas, secagem, calcinação e ativação.²¹ Atualmente, são os de maior aplicação industrial, com importância no refinamento de petróleo, manufatura de produtos químicos e catálise ambiental. Além disso, comumente catalisam reações do tipo: oxidação, desidrogenação e isomerização, entre outras.²²

O catalisador bifuncional Nb/TS-1, preparado por impregnação do óxido de nióbio sobre a superfície de TS-1, foi recentemente testado na epoxidação de 1-octeno. Ele mostrou-se extremamente ativo, apresentando rendimento e seletividade para 1,2-octanediol quatro vezes maior do que o seu precursor TS-1.²³

Todas essas modificações têm sido utilizadas principalmente para modular a acidez em zeólitas. Por exemplo, se numa aplicação catalítica, a forma ácida de Brønsted é requerida, esta pode ser gerada pela introdução do íon amônio ou de cátions metálicos multivalentes (e.g La, Ce, Y, Nb, Yb) seguidos de tratamento térmico, ou ainda pela mudança da razão Si/Al, sendo, portanto, de grande importância as técnicas acima citadas.

2.4 Acidez das Zeólitas

A acidez é uma das propriedades mais importantes das zeólitas com respeito ao uso em catálise. Tanto os sítios ácidos de Brønsted quanto os sítios de Lewis ocorrem nesses materiais, sendo que na maioria das reações de hidrocarbonetos e das sínteses de compostos funcionais, a atividade catalítica está relacionada essencialmente aos centros de Brønsted. Há também a possibilidade da ocorrência de sítios de ligação de hidrogênio que é distinguido do sítio de Brønsted porque ao se ligar a uma base (e.g., piridina) não há transferência do seu próton.

A acidez protônica provém dos grupos hidroxila em ponte, $-\text{Si}(\text{OH})\text{Al}-$, onde o átomo de hidrogênio se encontra ligado a um átomo de oxigênio conectado, simultaneamente, aos tetraedros que formam a estrutura zeolítica (**Figura 7**).

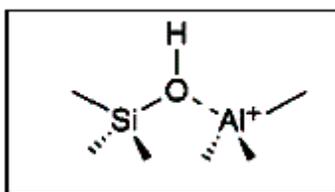


Figura 7. Modelo proposto do sítio ácido de Brønsted.¹⁵

A força ácida do centro protônico advém da proximidade do grupo silanol com um centro de Lewis, nesse caso promovido pelo íon Al^{3+} .²⁴ Porém, existem certos fatores que podem afetar a acidez desses sítios, tais como: ângulo de ligação da tríade Si–O–Al; presença ou não de átomos de Al nos sítios T vizinhos ao átomo de Si na ligação Si–O–Al; existência de defeitos na estrutura zeolítica e ainda, o fato dos átomos de Al fora de rede se localizarem nas proximidades dos sítios de Brønsted.²⁵

De outra maneira, as propriedades ácidas da zeólita, também mudam quando da substituição isomórfica do Al por outros metais, sendo conveniente destacar que cátions trivalentes (e. g. B, Ga, Fe) perfazendo a tríade Si–O–M (metalossilicatos) influenciam a força da ligação O–H, tornando-a mais fraca à medida que aumenta a acidez de Lewis de M.^{4,15,25} Isso explica, aliás, a elevada atividade do catalisador [Al]-ZSM-5 em detrimento de [B]-ZSM-5 na conversão de metanol, onde os alquenos são os principais produtos com [B]-ZSM-5, enquanto [Al]-ZSM-5 se mostra excepcional na produção de gasolina.²⁶ E nesse caso, a descrição da força ácida decrescente, confirmada por medidas experimentais de temperatura programada de dessorção (TPD) de amônia é: [Al]-ZSM-5 > [Ga]-ZSM-5 > [Fe]-ZSM-5 > [B]-ZSM-5.

Um outro parâmetro determinante para a atividade ácida das zeólitas é acessibilidade aos centros protônicos (sítios ativos ou ácidos). Eles se localizam quase que exclusivamente dentro dos poros do cristal, e podem ocorrer em ambas as cavidades, grandes e pequenas. Um exemplo é a forma ácida das zeólitas HFAU (ou HY, em que uma parte dos sítios ativos se localizam nas supercavidades e a outra parte, nos prismas hexagonais (inacessível às moléculas orgânicas).^{5,6} Já no caso da zeólita HZSM-5 (ou HMF1), **Figura 8**, que tem sítios localizados nas intersecções dos canais, a acessibilidade aos mesmos vai depender do tipo da molécula reagente em questão.⁵

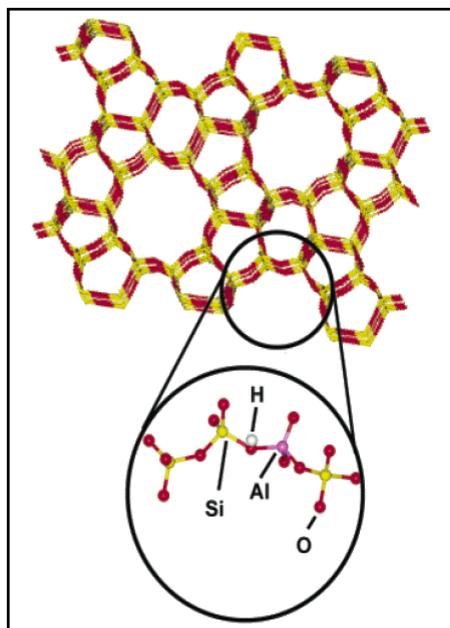


Figura 8. Parte da estrutura cristalina de uma zeólita ZSM-5 ilustrando os sítios ácidos.

Por fim, a caracterização da acidez do catalisador zeolítico envolve a determinação de duas propriedades distintas, que em conjunto determinam a sua acidez: o número e a força dos centros ácidos presentes na superfície do sólido.

A técnica de infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) de piridina (Py) adsorvida tornou-se muito usual nos laboratórios de catálise, posto que pode diferenciar sítios de Brønsted, de Lewis e de ligação hidrogênio.²⁸ Isto porque pode prover informações sobre as hidroxilas presentes no sólido permitindo detectar qual destas pode interagir com a molécula prova (base), admitindo, também, identificar quais os tipos de sítios ácidos pertencem ao sólido e quais deles estão, ou não acessíveis à base. Na **Tabela 2** são apresentadas as frequências de piridina adsorvida sobre sólidos ácidos observadas nos espectros FTIR, de acordo com a descrição de Corma.¹⁵

Tabela 2. Frequências vibracionais de Infravermelho na região da piridina adsorvida (1700-1400 cm^{-1}) sobre sólidos ácidos.

| ligação de hidrogênio (cm^{-1}) | ligação coordenada (cm^{-1}) | íon piridínio (cm^{-1}) |
|---|--|---------------------------------------|
| 1400-1477 | 1447-1460 | |
| 1485-1490 | 1488-1503 | 1485-1500 1540 |
| 1598-1600 | ≈ 1580 1600-1633 | ≈ 1640 |

Trabalhos pioneiros de Parry,²⁷ Basila et al²⁸ e Hughes & White,²⁹ mostraram que a molécula de piridina é capaz de determinar simultaneamente a concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Além disso, quando a técnica FTIR³⁰⁻³² é combinada com a técnica de termodesorção programada (TPD),³³⁻³⁵ pode prover uma estimativa da distribuição da força ácida; o padrão envolve dessorção térmica em taxas controladas de moléculas prova básicas e medidas da evolução da base em várias temperaturas mediante a perda de massa e/ou espectrometria de massa. A densidade dos sítios protônicos pode ser medida por espectroscopia de RMN,³⁶ com ou sem adsorção de uma base e ainda microcalorimetria.³⁷ Associadas a estas, podem ser utilizadas outras ferramentas que envolvem análises térmicas, tais como termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), uma vez que permitem uma rápida avaliação das mudanças dos catalisadores quando submetidos à variações de temperatura.

A medida da distribuição da força dos sítios ácidos não é tão simples. Medidas calorimétricas do calor de adsorção de uma base nitrogenada dão resultados mais realistas, mas tais experimentos exigem um analista experiente.⁶ Para uma abordagem mais completa, pode ser utilizado um método conhecido como Cal-Ad (calorimetria-adsorção),³⁸ que permite obter dados termodinâmicos, tais como, entalpia, energia livre, entropia, quantidade e tipo de sítios ácidos nesses catalisadores heterogêneos. O método consiste na realização de experimentos independentes, de calorimetria e adsorção em suspensão do sólido, e tem sido aplicado com sucesso em sólidos com ampla faixa de acidez, tais quais, zeólita ZSM-5,³⁹ titanossilicato TS-1,⁴⁰ ácido 12-tungstofosfórico,⁴¹ óxido de tungstênio suportado em sílica,⁴² zeólita mordenita,⁴³ entre outros.

2.5 Zeólita modificada com Nióbio

O nióbio (Nb) pertence ao grupo 5 na classificação periódica e sua química é caracterizada por $[\text{Kr}]4d^3 5s^1$. Seu estado de oxidação mais comum é +5, embora apresente outros estados de oxidação numa extensão que vai de +5 até -1.⁴⁴ A abundância de Nb na crosta terrestre é de 20 ppm, sendo o Brasil seu produtor principal, o qual retém cerca de 60% da produção mundial deste metal. O nióbio é bastante resistente a corrosão, sendo utilizado como aditivo em diversas ligas. A sua importância vai desde o uso na indústria

nuclear até à eletrônica,⁴⁵ com a possibilidade de utilizá-lo também em instrumentos magnéticos⁴⁶ por causa da supercondutividade que o mesmo exhibe.

Materiais contendo Nb têm ampla relevância na catalise heterogênea, onde o metal é utilizado em pequenas quantidades ao catalisador ou mesmo como componente deste.⁴⁷ Esses catalisadores exibem propriedades especiais que não são encontradas em outros catalisadores de metais de transição, mesmo aqueles compostos de elementos vizinhos ao nióbio (V, Zr, Mo) na tabela periódica. Algumas dessas propriedades, tais como estabilidade e forte interação do metal com o suporte são de extrema importância para a qualidade do catalisador.⁴⁵ Assim, nesse trabalho, o sólido selecionado para dispersão apropriada das espécies ativas de Nb foi a zeólita ZSM-5, que combina propriedades, tais como, elevada área superficial e sistema de poros (tamanho e distribuição), extremamente necessárias para que esse tipo de material alcance uma atividade aceitável.⁴⁸

A maioria desses catalisadores contém nióbio sob a forma de óxidos. Eles permitem uma diversidade com relação à estrutura, conectividade e combinação de Nb-O com os outros sólidos (óxidos). A estrutura do óxido de Nb(V) é bastante complicada e consiste principalmente de espécies NbO₆, além de unidades NbO₇ e NbO₈, que aparecem ocasionalmente.⁴⁷ Entretanto, zeólitas Y,⁴⁶ ZSM-5,^{49,50} ou até mesmo as mesoporosas MCM-41 e MCM-48,^{51,52} são utilizadas como eficientes suportes para esses óxidos. Apenas espécies NbO₆ são formadas quando a superfície do suporte é básica, porém, em superfícies acídicas, como é o caso das zeólitas, além de NbO₆, têm-se NbO₇ e NbO₈. No entanto, a localização dessas unidades vai depender da química dos grupos hidroxila do suporte,³⁷ levando a concluir que as propriedades catalíticas dos materiais suportados são afetadas fortemente pela natureza desse suporte. Além disso, a forte interação entre ambas as partes, Nb-O-suporte, proporciona notável estabilidade a esses materiais que resistem a elevadas temperaturas de calcinação.^{45,47}

De acordo com Reisman e seus colaboradores,⁵³ o pentóxido de nióbio pode se apresentar na forma amorfa ou cristalina. Quando cristalino, pode dar origem a onze possíveis fases cristalinas, as quais podem se arranjar em mais de uma forma cristalina, e são conhecidas como: α , β , γ , δ , δ (γ “), γ ”, α difusa, ξ , I, II, III, β (α “), β ”, η , ϵ , I-high. Curiosamente, Nb₂O₅·nH₂O amorfo pode sofrer alteração, originando estruturas cristalinas, quando submetido a tratamentos térmicos variados. Exemplo disso é que em temperatura

próxima de 440 °C, o óxido apresenta um polimorfismo de baixa cristalinidade denominado de δ e γ -Nb₂O₅, cuja forma δ -Nb₂O₅ possui menor cristalinidade.^{47,54,55} Dessa forma, estão dispostas na **Tabela 3** as principais fases cristalinas do pentóxido de nióbio, bem como a estrutura correspondente a cada fase conforme o tratamento dado ao óxido.

Tabela 3: Fases e estruturas cristalinas do Nb₂O₅·nH₂O formadas a partir de diferentes tratamentos térmicos.^{47, 54, 55}

| Tratamento térmico (°C) | Fase formada | Estrutura |
|-------------------------|--------------|--------------|
| 500 | TT | Hexagonal |
| 600 | T | Ortorrômbica |
| 800 | M ou B | Monoclínica |
| 1000 | H | Monoclínica |

Em sistemas suportados, tanto o óxido (Nb₂O₅) como o suporte, podem adquirir propriedades físicas e químicas diferentes daquelas apresentadas para o Nb₂O₅ mássico, assim como para o suporte, sozinhos, podendo proporcionar ao sistema estabilidade térmica a altas temperaturas. Bom exemplo disso são os catalisadores de Nb₂O₅-SiO₂, ativos em várias reações catalíticas onde diferentes fases cristalinas são formadas (confirmadas por análises de DRX) quando submetidos a uma temperatura próxima de 1000 °C.⁵⁴⁻⁵⁶ Compostos Nb-zeólita possuem propriedades de acidez, redox, e de fotosensibilidade que causam grande impacto na catálise heterogênea.⁴⁶ Ainda assim, existe pouca informação quanto à introdução do óxido de nióbio na estrutura zeolítica. Embora se saiba que a presença desse metal aumenta a estabilidade catalítica e térmica do material, além de modificar a sua acidez. E nesse caso, comumente envolve uma diminuição da densidade dos centros de Brønsted e conseqüente aumento da densidade dos centros de Lewis.⁴⁷

Sistemas ZSM-5 contendo nióbio têm sido preparados por diversos métodos. Por impregnação com solução de oxalato de nióbio, Chang e colaboradores destacaram a espécie Nb⁵⁺ como cátion de compensação da zeólita.⁵⁷ Mediante incorporação, via síntese hidrotérmica do metal na zeólita MFI, foi identificado principalmente por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) a presença das unidades Si-O-Si e Nb-O-Si na rede da

silicalita.³⁶ Wierzchowski⁵⁸ preparou ZSM-5 suportada com óxido de nióbio (5%) a partir de NbCl₅ em solução metanólica. Em outro estudo, foi observado também que quando o Nb é incorporado na zeólita Cu-ZSM-5, ocorre uma estabilização da estrutura do material, sendo certo também afirmar que o nióbio na ZSM-5 pode diminuir o número de átomos de Al eliminados da rede durante o seu tratamento térmico.⁴⁷

Ademais, para avaliar o potencial desses materiais, alguns testes catalíticos vêm sendo realizados. Ensaio com NbZSM-5 mostraram a sua eficiência na obtenção de hidrocarbonetos a partir de metanol,⁵⁹ oxidação de etano,⁵⁷ isomerização do *m*-xileno e craqueamento do *n*-heptano. Ainda que nas duas últimas reações, foi observada uma desativação rápida do catalisador de Nb quando comparado ao seu precursor (HZSM-5).⁵⁰ Prasetyoko e colaboradores demonstraram que Nb/TS-1 atua como catalisador bifuncional contendo sítios ativos para reação ácida e de oxidação (e.g. epoxidação de alquenos para síntese de epóxidos e dióis).²³ E os sistemas Cu-NbZSM-5, com estrutura do tipo MFI, contendo Nb ao invés de Al, foram testados na decomposição de NO, exibindo alta atividade em temperatura moderada.⁶⁰

2.6 Dessulfurização

Nas últimas décadas, a indústria petrolífera tem demandado grande esforço para reduzir a concentração de poluentes oriundos dos combustíveis derivados de petróleo. O petróleo contém cerca de 1 % em massa de enxofre (S) e, sua maior concentração é nas frações mais pesadas do óleo cru.

A remoção de S de combustíveis fósseis foi motivada pelas novas especificações legais do teor de S (valores menores que 100 ppm) que já vêm sendo implementadas desde 2006,⁶¹ a fim de atingir uma meta de valores abaixo de 30 ppm para gasolina e 15 ppm para diesel, de acordo com a regulamentação da EPA (Environmental Protection Agency) nos E.U.A.⁶² Entre os gases poluentes, foi a redução do teor de S a que apresentou maior demanda tecnológica. Isso se deve ao fato do enxofre estar presente nos combustíveis, não na forma elementar, e sim como heteroátomo, ou seja, como compostos organossulfurados. Estes compostos incluem mercaptanos (sulfetos, RSH), dissulfetos (RSSR') e aromáticos, inclusive tiofeno, dibenzotiofeno (DBT) e compostos relacionados.⁹

A grande maioria deles pode ser removida via processos catalíticos de dessulfurização, tais como HDS (hidrodessulfurização profunda). Porém, os compostos derivados do tiofeno, são extremamente refratários ao processo HDS convencional.⁶³ Essa classe de organosulfurados possui o átomo de S fechado em cadeias laterais (**Figura 9**), o que dificulta o hidrotratamento.

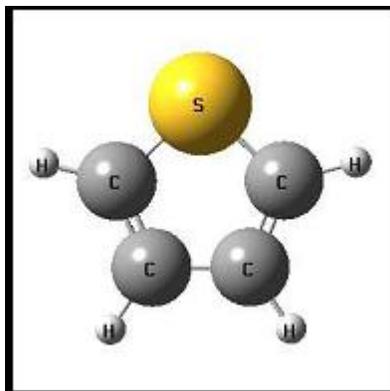


Figura 9. Representação estrutural do tiofeno.⁶⁴

HDS é um processo que implica grandes investimentos em instalações; além de operar sob elevadas temperatura (300 – 340 °C) e pressão de hidrogênio (20 – 100 atm de H₂), utiliza catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio (Co-Mo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃) no processo.⁶⁵ Novas propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Tais processos são mais economicamente viáveis e partem do princípio de que adsorventes específicos são capazes de seletivamente capturar compostos como tiois (mercaptanos), tiofenos e benzotiofenos, ainda presentes nas correntes efluentes dos sistemas de dessulfurização. Devido as zeólitas apresentarem seletividade de forma e propriedades de adsorção, constituem adsorventes atrativos para a dessulfurização de combustíveis líquidos. Exemplo disso é o estudo da atividade de HZSM-5 na remoção de tiofeno e DBT por López Agudo et al,⁶⁶ e dos adsorventes baseados na zeólita Y modificada com metais de transição (Cu, Ni, Zn, Pd e Ce) usados na dessulfurização em combustível de avião.⁶² Investigando a adsorção de tiofeno sobre HZSM-5 e Co/HZSM-5 pelo estudo espectroscópico de infravermelho, Sara Yu⁶⁷ e colaboradores mostraram que o tiofeno interage principalmente com os grupos

hidroxilas da zeólita. Também em estudos recentes, foi identificado que nesses adsorventes, a ligação de compostos tiofênicos ocorre seletivamente por complexação π , com a espécie orgânica interagindo com o cátion metálico (de troca iônica) presente. Estudos recentes sugerem que nesses adsorventes a ligação de compostos tiofênicos ocorre seletivamente por complexação π .^{65,68}

2.7 Esterificação de Ácidos Carboxílicos e Graxos com Álcoois

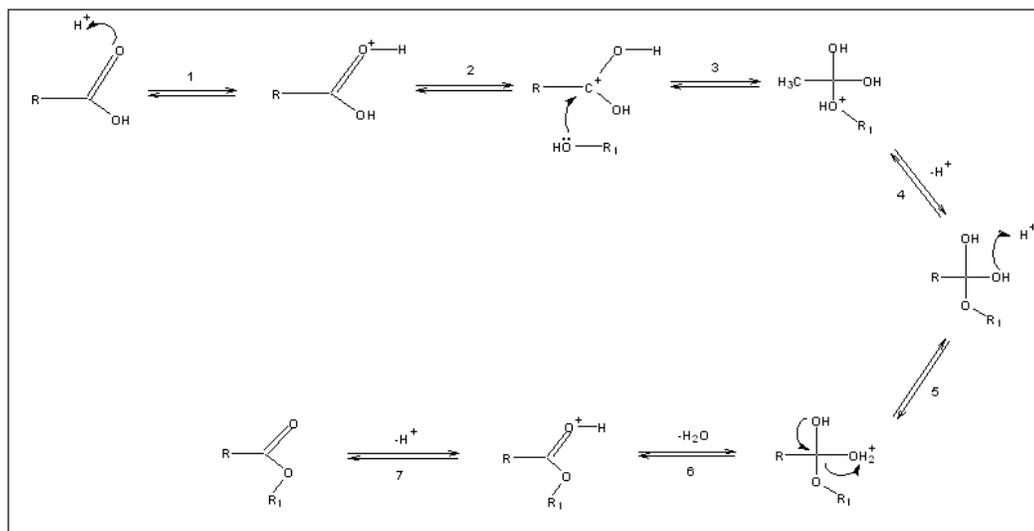
O recente interesse em combustíveis alternativos e/ou limpos que visem atenuar a emissão de poluentes que podem interferir no equilíbrio natural do meio ambiente, vem motivando a produção de biodiesel. Este se refere aos ésteres monoalquilados de cadeia longa que podem ser obtidos via transesterificação com álcoois de cadeia curta (metanol e etanol) ou por esterificação de ácidos graxos.⁶⁹ A atenção desse trabalho se volta para a produção de um monoalquil éster de cadeia longa (modelo de biodiesel), como o derivado do ácido oleico.

Os ácidos carboxílicos reagem com álcoois para produzir ésteres mediante uma reação de condensação conhecida como esterificação, conforme descrito no esquema abaixo (**Esquema 2**).



Comumente, as reações de esterificação são processadas na presença de catalisadores ácidos, tais como H_2SO_4 , HCl e HF , sob condições de refluxo. Estes, por sua vez, são corrosivos e poluidores, isto é, geram resíduos causados pela dificuldade no processo de descarte.^{20,56,70} Uma alternativa de síntese desses ésteres de forma menos poluente e corrosiva é com o emprego de catalisadores sólidos ácidos. Exemplo disso são os superácidos de zircônia sulfatada⁷¹ e ácido de nióbio,⁷² bem como as zeólitas HZSM-5, HUSY, HBEA e HMOR.⁷³ O sucesso dos últimos se deve à forte acidez (sítios de Brønsted) desses materiais combinado com uma elevada estabilidade térmica.⁷⁴ Destaque também se dá ao ácido de nióbio, que tem sido utilizado como promissor superácido, posto que, até mesmo quando hidratado, mantém elevada força ácida.^{47,72} O **Esquema 3** descreve

um mecanismo para o processo de esterificação envolvendo catálise ácida. A etapa inicial corresponde a protonação do ácido carboxílico ou graxo, originando um carbocátion, que posteriormente interage com uma molécula de álcool e, assim sucessivamente.⁶⁹



Esquema 3. Mecanismo da reação de esterificação via catálise ácida.⁶⁹

Como a reação de esterificação se processa em equilíbrio, o uso de um excesso de álcool ou de ácido carboxílico aumenta o rendimento do éster formado. Ademais, o rendimento também pode ser incrementado pela remoção de água da mistura reacional assim que esta é formada.⁷⁵

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

Todos os reagentes necessários para a execução desse trabalho são disponíveis comercialmente, com exceção de dois reagentes, o complexo oxalato amoniacal de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$ e uma das zeólita ZSM-5, que foram gentilmente doados pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM, Araxá) e pelo Dr. Lam Yiu Lau (FCC/Cenpes/Petrobrás), respectivamente. O solvente cicloexano e a base piridina, utilizados nos experimentos de adsorção e calorimetria, foram previamente destilados, o primeiro sobre pentóxido de fósforo e o último, sobre hidreto de cálcio. Após a destilação ambos foram secos e armazenados sobre peneira molecular. Álcool etílico foi utilizado seco sobre peneira molecular.

O suporte utilizado para as etapas de impregnação corresponde a zeólita ZSM-5 de dois diferentes fabricantes: Zeolyst e FCC/Petrobrás. A primeira, na forma amoniacal, $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ (CBV 55246) da Zeolyst International, contendo as especificações:

- Zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ I-CHEM Zeolyst PQ Corporation

Cátion nominal: NH_4^+

Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 50

Na_2O em peso: 0,05 %

Área superficial: 425 m^2/g

A segunda, $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ (FCC/Petrobrás), também na forma amoniacal, tem as seguintes especificações:

- Zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ FCC/Cenpes/Petrobrás

Cátion nominal: NH_4^+

Razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 40

Na_2O em peso: 0,5 %

Área superficial: 356,7 m^2/g

Outros materiais:

- $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$ da CBMM
Nb₂O₅ em peso: 25 %
(NH₄)₂C₂O₄ em peso: 45 %
H₂O em peso: 30 %
- Cicloexano, C₆H₁₂ (P.A. ≥ 99 %, Vetec);
- Piridina, C₅H₅N (P.A. ≥ 99,5 %, Vetec);
- Pentóxido de fósforo, P₂O₅ (P.A. ≥ 98 %, Merck);
- Hidreto de cálcio, CaH₂ (P.A. ≥ 98 %, Merck);
- Peneira molecular (4 Å, Aldrich);
- Metaborato de lítio, LiBO₂ (Aldrich);
- Ácido clorídrico (P.A., Vetec);
- Tetraetilortossilicato, TEOS (98%, Aldrich);
- Etóxido de nióbio, Nb(OC₂H₅)₅ (99,95%, Aldrich);
- Hidróxido de tetrapropilamônio, TPA-OH (1M em H₂O, Aldrich)
- Álcool etílico absoluto (96° GL, Vetec) ;
- cloreto de cobre (II), CuCl₂.2H₂O;
- Água deionizada.

3.2 Experimental

3.2.1. Preparação dos Catalisadores

(a) Os catalisadores de Nb₂O₅ suportado em zeólita ZSM-5 foram preparados utilizando a metodologia de impregnação aquosa.²⁰ Foi acrescentada água destilada a uma mistura sólida do suporte zeolítico (ZSM-5) com o precursor de Nb, o complexo oxalato amoniacal de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$. O sistema foi colocado sob agitação e aquecimento mediante banho de óleo a uma temperatura de 80 °C até a evaporação completa da água e, logo após, submetido a um resfriamento à temperatura ambiente. Em seguida, os catalisadores, cujas concentrações em massa final variavam de 2 - 25% de Nb₂O₅, foram macerados e calcinados.

(b) A zeólita ZSM-5 foi também modificada por troca iônica com solução de cloreto de cobre, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O catalisador Cu-ZSM-5 foi preparado a partir de $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ (Si/Al=20) por troca iônica com solução de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, à temperatura de 50 °C. A troca iônica foi realizada utilizando o método convencional, isto é, por agitação do sólido (≈ 10 g) em uma solução aquosa de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mol/L, 160 mL), sendo repetida por uma vez. O sólido obtido, após filtração, foi exaustivamente lavado com água deionizada (≈ 250 mL) e seco em estufa a 100 °C durante toda a noite. Em seguida foi calcinado a 450°C por um período de 4 horas.

(c) O catalisador ZSM-5 trocado com cobre foi impregnado com 2% de Nb_2O_5 , utilizando o mesmo procedimento de preparação citado acima (a), o qual emprega como precursor de Nb, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$.

A série de zeólitas derivadas da modificação de ZSM-5 gerou as zeólitas Nb(x)ZSM-5. A massa de Nb_2O_5 incorporada em percentagem serve como descrição (x) no nome. Dessa forma, a série é composta pelas zeólitas:

- ZSM-5: 0% em massa de Nb_2O_5 ;
- Nb(2)ZSM-5: 2% em massa de Nb_2O_5 ;
- Nb(5)ZSM-5: 5% em massa de Nb_2O_5 ;
- Nb(10)ZSM-5: 10% em massa de Nb_2O_5 ;
- Nb(13)ZSM-5: 13% em massa de Nb_2O_5 ;
- Nb(15)ZSM-5: 15% em massa de Nb_2O_5 ;
- Nb(19)ZSM-5: 19% em massa de Nb_2O_5 ;
- Nb(25)ZSM-5: 25% em massa de Nb_2O_5 .
- Cu-ZSM-5: 0% em massa de Nb_2O_5 ;
- Cu-Nb(2)ZSM-5: 2% em massa de Nb_2O_5 .

3.2.2. Tratamentos Térmicos dos Catalisadores

Os materiais preparados foram submetidos à mesma rotina: secagem, calcinação e posterior ativação. A secagem foi realizada numa estufa em temperatura aproximada de 100 °C com o objetivo de eliminar o solvente (água) dos poros da zeólita. Na etapa de calcinação, foi utilizado um forno do tipo mufla (modelo EDG3P-S), com atmosfera estática de ar e rampa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . Os catalisadores foram calcinados

nas temperaturas de 350, 450, 500, 550 °C e 600 °C, em intervalos de tempo entre 6 e 24 horas, conforme a necessidade (remoção do *template*, acidez, etc.).

Para a realização de medidas calorimétricas e de adsorção, bem como para utilização em testes catalíticos, as amostras sofreram uma ativação prévia a 300 °C num reator de vidro sob vácuo dinâmico.

3.3 Técnicas de Caracterização

3.3.1. Análise Elementar

A composição química das amostras foi determinada por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES, espectroflame – *FMVØ3*). A digestão das amostras foi realizada em um cadinho de platina contendo LiBO_2 misturado à amostra, o qual foi aquecido a 950 °C num forno do tipo mufla por aproximadamente 20 minutos. O material vítreo formado é então dissolvido com solução 2 mol L^{-1} de HCl mediante forte agitação e suave aquecimento (~ 40 °C). A solução resultante é então diluída adequadamente para ser analisada. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências da UnB.

3.3.2. Difração de Raios-X

Os padrões de difração de raios-X (DRX) de pó foram obtidos após a síntese do catalisador e logo após a remoção da parte orgânica. Os difratogramas foram obtidos pelo aparelho Rigaku modelo *D/MAX-2A/C*, utilizando a linha $K\alpha$ do cobre [$\text{Cu}(K\alpha) = 1,5418$ Å], operando a 40kV, corrente de 20 mA. A aquisição foi feita no intervalo de $2\theta = 5 - 50^\circ$, em uma velocidade de varredura de 2°min^{-1} . A obtenção de todos os dados de DRX foram adquiridas no Laboratório de Difração de Raios-X do Instituto de Geociências da UnB.

3.3.3. Isotermas de Adsorção de Nitrogênio

As determinações das áreas superficiais específicas e porosidades foram obtidas a partir de experimentos de adsorção de nitrogênio à temperatura de 77 K (-196 °C) num aparelho analisador por adsorção gasosa modelo *NOVA 1200 (QUANTACHROME)*,

utilizando-se as isotermas B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) e BJH (Barrett-Joyner-Halenda). O método proposto por B.E.T. se baseia na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, conforme as **Equações 1 e 2**.²¹

$$P/V(P_0-P) = 1/CV_m + (C-1)/CV_m(P/P_0) \quad \text{Equação 1}$$

$$S = n_m^a N a_m \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad \text{Equação 2}$$

V = volume de N₂ adsorvido;

V_m = volume de N₂ para a formação da monocamada

P₀ = pressão de saturação do N₂ líquido;

C = um constante de saturação do N₂ líquido;

N = número de Avogadro;

a_m = área ocupada por uma molécula adsorvida

n_m^a = capacidade da monocamada (mol/g).

As medidas, tanto de área BET, como de volume de poro, foram realizadas na Universidade Federal do Pará (UFPA). Antes das medidas realizou-se pré-tratamento das amostras na temperatura de 300°C sob vácuo dinâmico.

3.3.4. Espectroscopia de RMN

Experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro de 7,05 T modelo *Mercury plus (Varian)* equipado com um probe de 7 mm para amostras sólidas. Os espectros de MAS-RMN de ²⁷Al foram obtidos numa velocidade de 6 kHz, duração do pulso de 1,0 μs (10°), tempo de repetição de 3 s, tendo como referência externa, Al(H₂O)₆³⁺ (0 ppm). Os espectros MAS-RMN de ²⁹Si foram obtidos numa velocidade de 3 kHz, duração do pulso de 6,2 μs (90°), utilizando um tempo de repetição de 20 s, usando o TMS (19,7 ppm) e o Caulin (-91,5 ppm) como referência externa. Os espectros de CP/MAS-RMN de ²⁹Si foram obtidos sob as mesmas condições sendo o tempo de contato de 1000 μs. Todas as medidas dos sólidos foram realizadas em rotores de zircônia. As análises em solução medidas por RMN de ¹H foram obtidas utilizando

CDCl_3 como solvente. Os espectros foram coletados em um probe de 5mm da Varian com duração de pulso de $\pi/4$, tempo de repetição de 1,4 s e 16 varreduras, tendo o TMS (δ 0,0) como padrão interno. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da UnB.

3.3.5. Espectroscopia no Infravermelho: FTIR & DRIFTS

As análises de FTIR e DRIFTS foram realizadas usando um espectrômetro modelo *Equinox 55 (Bruker)* equipado com um detector DTGS. Os espectros das amostras foram obtidos com 256 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas contendo 1% em massa em KBr.

Os espectros de DRIFTS (Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa com Transformada de Fourier) foram obtidos após as amostras serem aquecidas a 450°C por um período aproximado de 30 min, sob atmosfera de nitrogênio, sendo utilizado um acessório de refletância difusa da *HARRICK (The Praying Mantis™)* equipado com uma cela para alta temperatura com janelas de KBr, com 256 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.6. FT-RAMAN

Os espectros das amostras calcinadas foram obtidos nas condições ambientes, com 256 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} , comprimento de onda e potência do laser (Nd-YAG) de 1064 nm e 126 mW, respectivamente, utilizando um espectrômetro Bruker Equinox 55.

3.3.7. Análises Térmicas

As análises térmicas dos catalisadores utilizando técnicas TG/DTG/DTA foram realizadas em um Analisador Simultâneo modelo *SDT 2960 (TA Instruments)*, mediante a taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir 1500°C num fluxo de 100 mL min^{-1} de ar sintético (99,99 %).

3.3.8. Caracterização dos Sítios Ácidos

Para a caracterização dos sítios ácidos dos sólidos foi realizado o método de pré-adsorção de piridina em fase gasosa. Para identificação dos sítios ácidos utilizaram-se as técnicas de análise térmica e espectroscopia de infravermelho; elas são adequadas para medir a superfície ácida de material poroso, fornecendo análises quantitativas dos sítios ácidos (curvas TG/DTG) e, também, para identificar a força e o tipo de sítio nas amostras.^{28,30-32,54} Para a análise termogravimétrica (TG/DTG) cada amostra foi aquecida até 800°C a uma programação de 10°C/min sob fluxo de ar sintético .

Para esse procedimento experimental foi montado um sistema que possibilitava a adsorção simultânea de piridina gasosa num conjunto de cinco amostras.⁵⁵ Estas foram colocadas separadamente em cadinhos de alumínio, as quais comportavam cerca de 20-30 mg de material. Os cadinhos foram distribuídos enfileirados em uma cápsula de porcelana de baixa profundidade e, em seguida, a cápsula foi inserida dentro de um tubo de vidro adaptado a um forno tubular modelo F21135 (Thermolyne). A entrada do tubo contém um sistema de conexões que permite a passagem direta de N₂ puro ou, somente da passagem do gás sobre piridina. À saída do tubo foi conectada uma armadilha contendo solução de 0,1 mol.L⁻¹ de HCl com a finalidade de neutralizar o excesso de base. Os experimentos foram realizados numa faixa de aquecimento de 25 - 300°C, utilizando nitrogênio (500 mL.min⁻¹) como gás de purga para pré-tratamento da amostra. Nesse caso, as amostras são mantidas a 300°C por cerca de uma hora para completa desidratação e dessorção de eventuais contaminantes superficiais, sendo resfriado em seguida até 100°C. A piridina gasosa diluída em nitrogênio gasoso, é adicionada ainda nessa temperatura por aproximadamente 30 min. Em seguida, deixa sob fluxo de nitrogênio, permanecendo assim por mais 1h, a fim de obter completa dessorção física da piridina.

Após o resfriamento, os catalisadores são analisados pelas técnicas FTIR e TG/DTG. O último, a fim de obter a simulação de uma termodessorção programada em que ocorre a remoção da piridina quimicamente adsorvida no sólido. Dessa forma, cada amostra é aquecida até 800°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de ar sintético.

3.3.9. Adsorção de Piridina em Fase Líquida

Inicialmente as amostras foram secas a vácuo numa temperatura de 300°C por 4 h e armazenadas em uma câmara inerte. Nela, meio grama do sólido e 50 mL de ciclohexano anidro foram adicionados a um balão de fundo redondo de três bocas o qual está adaptado a uma bureta automática, modelo *Dosimat 665 (Metrohm)*.

Após cada adição da solução de piridina em ciclohexano ($\sim 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$) às amostras, o sistema foi agitado por um período de 3 min. Decorrido este tempo, o sistema era mantido em repouso por mais três minutos para que todo o sólido em suspensão fosse depositado no fundo do balão. Através de uma seringa do tipo “gastight” da *Hamilton* em uma das bocas do balão de fundo redondo, uma alíquota de 0,5 mL do líquido sobrenadante era retirada para a leitura de absorbância em 251,0 nm (máximo de absorção para piridina em ciclohexano). Teve-se o cuidado de manter o volume do sistema constante. Para tanto foi acrescentado 0,5 mL de ciclohexano anidro ao sistema, cada vez que uma alíquota do sobrenadante era retirada. Mediante os valores lidos da absorbância, a concentração de piridina em solução, e a concentração de piridina adsorvida pela zeólita foram calculadas, pois a concentração inicial de piridina era conhecida.

3.3.10. Testes Catalíticos

A performance de alguns catalisadores foi testada nos seguintes processos:

a) Dessulfurização

O processo de dessulfurização envolvendo a adsorção do tiofeno em iso-octano (ou n-octano) foi realizada a 80 °C sob agitação, numa razão de 0,10 g/10 mL de adsorvente/solução modelo. Uma solução orgânica contendo n-octano (99% em massa) e um composto orgânico de enxofre (tiofeno) com concentração de 1000-1300 ppm em massa de enxofre foram utilizadas como solução modelo (combustível sintético). O mesmo sistema sem adsorvente foi usado como controle (branco). A fase líquida foi separada do adsorvente por filtração e a concentração de enxofre na solução, antes e após o processo de dessulfurização, foi analisada por espectrometria de fluorescência de raios-X num equipamento de Energia Dispersiva calibrado para leitura de enxofre, pertencente ao Laboratório CEPAT/ANP de Brasília - DF. Os catalisadores testados foram de

antemão ativados a 300°C/4h e, em alguns casos, testados na dessulfurização de gasolina comercial.

b) Esterificação de Ácido Oléico

A reação de esterificação do ácido oléico com etanol foi estudada sob refluxo e agitação magnética a 100 °C na presença de cerca de 0,2 g do catalisador previamente ativado sob temperatura de 300°C num período de 4 horas. As razões molares de 6, 15 e 30 (etanol:ácido oléico) foram fixadas para intervalos de tempo de 4, 12 e 24h, respectivamente. Ao final de cada reação o sistema foi desligado, a suspensão foi resfriada à temperatura ambiente e em seguida filtrada, lavada com solução de NaCl e colocada em um recipiente com MgSO₄ anidro para eliminar o excesso de água. A conversão do ácido oléico a oleato de etila foi ponderada pelos calculos de RMN ¹H conforme a **Equação 3** abaixo; nela, A_{ET} corresponde ao sinal dos prótons metilênicos do quadrupeto relativo ao grupo O-CH₂ do éster etílico em ≈ 4,12 ppm; A_{CH_2} corresponde ao sinal do C_α ligado à função acila do ácido (≈ 2,32 ppm) e do éster etílico (em ≈ 2,29 ppm).

$$C(\%) = 100 \times \left(\frac{A_{ET}}{A_{CH_2}} \right) \quad \text{Equação 3}$$

Assim, são utilizadas as áreas desses sinais para monitorar o rendimento da reação, onde C é a porcentagem de conversão do ácido oléico ao éster correspondente; A_{ET} e A_{CH_2} , o valor de integração dos sinais *ET* e *CH₂*, respectivamente.

3.3.11. Medidas Calorimétricas

Nos experimentos de calorimetria, pequenas adições de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de piridina (Py) em cicloexano foram feitas a uma suspensão de 0,50 g do sólido seco (300°C/ 4 h/ vácuo) em 50 mL de cicloexano.⁴⁰ A titulação calorimétrica foi realizada em um Calorímetro *Isoperibol (CSC Modelo 4300)* com o banho termostático estabilizado em 26°C. Todas as manipulações envolvendo a amostra ativada e os solventes anidros

foram realizados em uma câmara seca contendo um gás inerte (N_2). A adição da solução de piridina é efetuada através de uma seringa calibrada modelo Hamilton. Dessa forma, o calor liberado é medido após cada adição.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Sistemas Nb(x)HZSM-5 derivados da matriz ZSM-5 da Zeolyst

4.1.1 Análises Química e Propriedades de Superfície

A **Tabela 4** resume as características físico-químicas das amostras. A análise química para a determinação da razão Si/Al e o teor de Nb presentes nas zeólitas foram obtidos pela técnica ICP-AES. A porosidade e área da superfície do catalisador foram determinadas a partir da análise numérica dos dados obtidos por adsorção do nitrogênio líquido. Numa primeira aproximação, os dados foram tratados utilizando a equação BET, que é a mais apropriada para sólidos contendo microporos.^{2,21,78} As isotermas de adsorção de nitrogênio (**Figuras 10 e 11**) estão sendo mostradas em seqüência aos dados da **Tabela 4**.

Tabela 4. Análises químicas e propriedades de superfície das zeólitas.

| <i>Amostra</i> | <i>razão molar Si/Al</i> | <i>% de Nb^a</i> | <i>% de Nb₂O₅</i> | <i>Área BET (m²/g)</i> | <i>Volume de poro (cm³/g)</i> |
|----------------------------|--------------------------|----------------------------|---|-----------------------------------|--|
| NH₄ZSM-5 | 22,5 | 0 | 0 | 364,5 | 0,228 |
| HZSM-5 | 22,5 | 0 | 0 | 389,6 | 0,243 |
| Nb(2)HZSM-5 | 25,9 | 1,4 | 2 | 379,3 | 0,229 |
| Nb(5)HZSM-5 | 23,9 | 3,5 | 5 | 391,9 | 0,256 |
| Nb(13)HZSM-5 | 22,5 | 9,1 | 13 | 362,4 | 0,237 |
| Nb(19)HZSM-5 | 22, | 13,3 | 19 | 305,1 | 0,208 |

^a Porcentagem de nióbio na zeólita.

As amostras investigadas na **Tabela 4** consistem de duas composições de uma zeólita ZSM-5 comercial, sendo uma sem calcinar, NH₄ZSM-5 e a outra, HZSM-5, calcinada a 450°C, as quais exibem razão Si/Al similar (22,5); e quatro zeólitas já calcinadas (também a 450°C), derivadas da ZSM-5, impregnadas com diferentes

quantidades de nióbio: 1,4; 3,5; 9,1 e 13,3 %, mas com razão molar Si/Al muito próximas.

Analisando os parâmetros de superfície das amostras, verifica-se que após a calcinação da zeólita comercial, há um aumento da área superficial de $364,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ($\text{NH}_4\text{ZSM-5}$) para $389,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (HZSM-5). Isto pode estar relacionado à água residual e resíduo do agente estruturante (modelador), contidos na superfície da zeólita antes do tratamento térmico. Por outro lado, quando são comparados os dados de área BET, apenas entre as amostras calcinadas (HZSM-5 , Nb(2)HZSM-5 , Nb(5)HZSM-5 , Nb(13)HZSM-5 e Nb(19)HZSM-5), percebe-se que adições acima de 5 % de Nb_2O_5 na zeólita, resulta em uma perda significativa da área superficial específica do sólido: de $391,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ cai para $362,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ($\Delta = 29,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e de $362,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ cai para $305,1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ($\Delta = 57,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Enquanto que em menores adições, isto é, até 5 % do óxido, não se observa uma variação significativa da área superficial. Na adição de 2 % em massa do óxido, foi observada diminuição da área superficial e volume de poro, explicada pelo bloqueio de alguns sítios ativos da zeólita. O máximo valor observado com 5% do óxido é provavelmente devido à formação de cristais de Nb_2O_5 os quais podem estar contribuindo para o aumento da área superficial. Por outro lado, a diminuição da área em amostras contendo mais do que 5 % em massa do óxido está associada ao fato de que o Nb presente sob a forma de Nb_2O_5 (pentóxido de nióbio) pode estar bloqueando os orifícios e cavidades da zeólita, atuando como um agente modificador da estrutura da zeólita ZSM-5,⁷⁸⁻⁷⁹ além da formação de monocamada de Nb_2O_5 sobre HZSM-5 .

Como mencionado anteriormente, a caracterização das propriedades de adsorção das zeólitas se baseia no traçado da isoterma de adsorção de nitrogênio (azoto), realizada à sua temperatura de ebulição normal que corresponde a $-195,8^\circ\text{C}$. A título de exemplo, as **Figuras 10 e 11** exibem os gráficos das isotermas de adsorção para as amostras de zeólita ZSM-5 na forma protônica (HZSM-5), e modificada com 19 % de Nb_2O_5 (Nb(19)HZSM-5). A parte inicial (P/P_0 entre 0,05 e 0,5) das curvas é caracterizada pela manifestação gradual de um pseudopatamar, sendo que na parte final há um aumento do declive e existência de uma histerese. O comportamento observado na zona inicial deve-se à presença de microporos mais largos do que os de uma zeólita sódica (NaZSM-5) contendo ultramicroporos (entre 8 e 20 Å),⁵ enquanto que o final da isoterma revela a

existência de microporos de abertura estreita. Os demais gráficos apresentaram-se de maneira similar e por isso encontram-se em anexo.

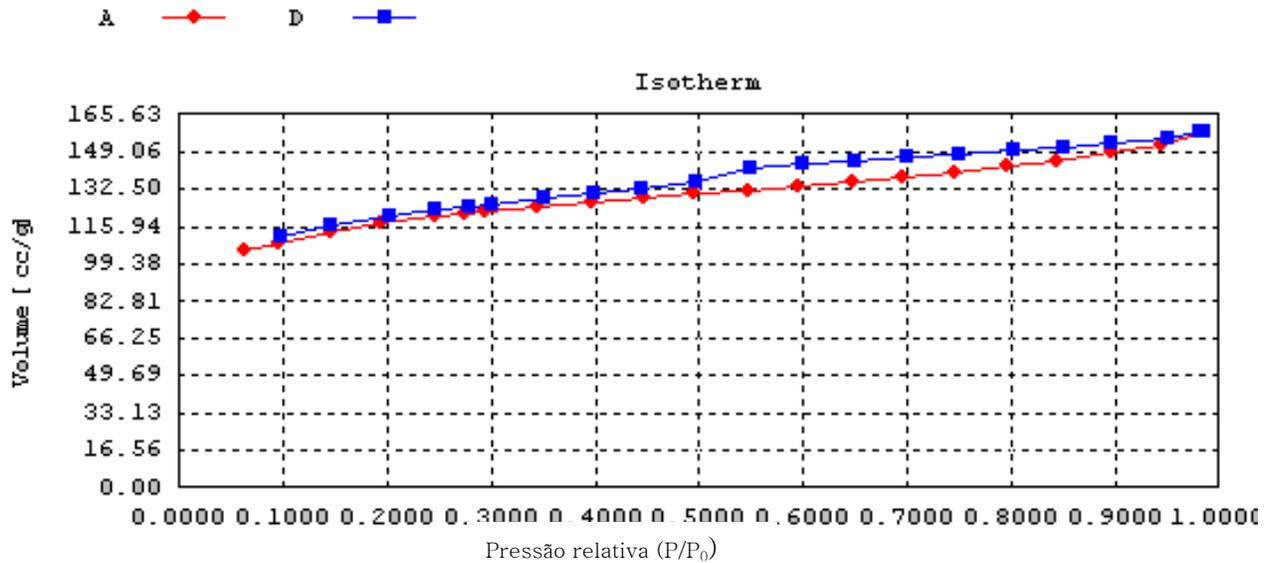


Figura 10. Isotherma de adsorção (A: curva de adsorção, D: curva de dessorção) para H-ZSM-5 calcinada a 450°C.

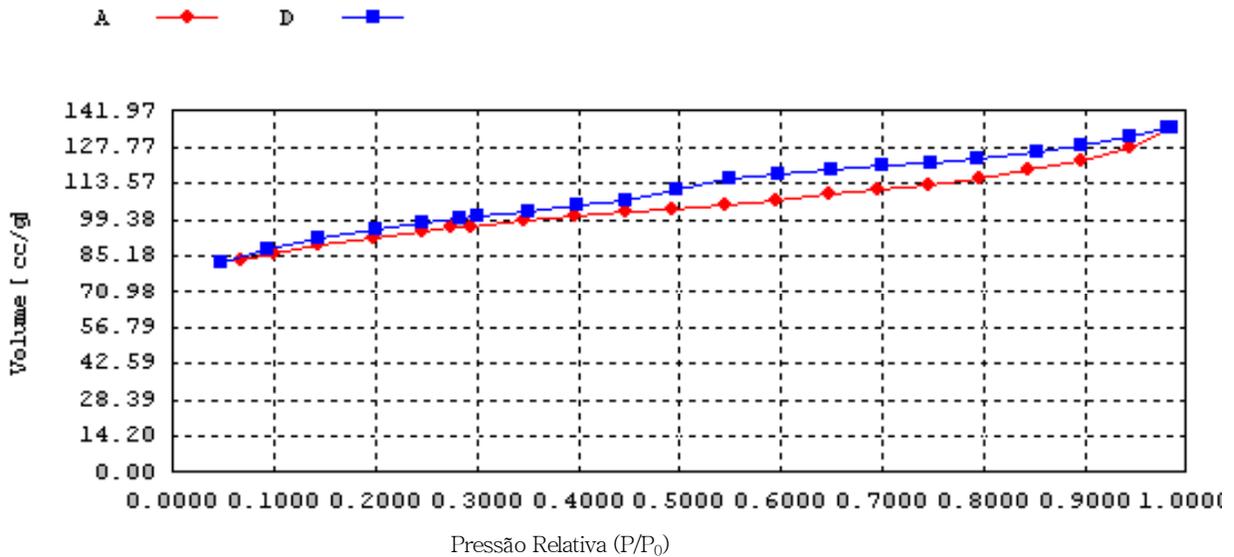


Figura 11. Isotherma de adsorção (A: curva de adsorção, D: curva de dessorção) para Nb(19)HZSM-5 calcinada a 450°C.

4.1.2 Análises Térmicas (TG/DTG /DTA)

As **Figuras 12 a 13** exibem as curvas de análise térmica em fluxo de ar das amostras não calcinadas: zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e demais amostras modificadas, $\text{Nb}(x)\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ com diferentes teores de Nb_2O_5 ($x = 2, 5, 13$ e 19%).

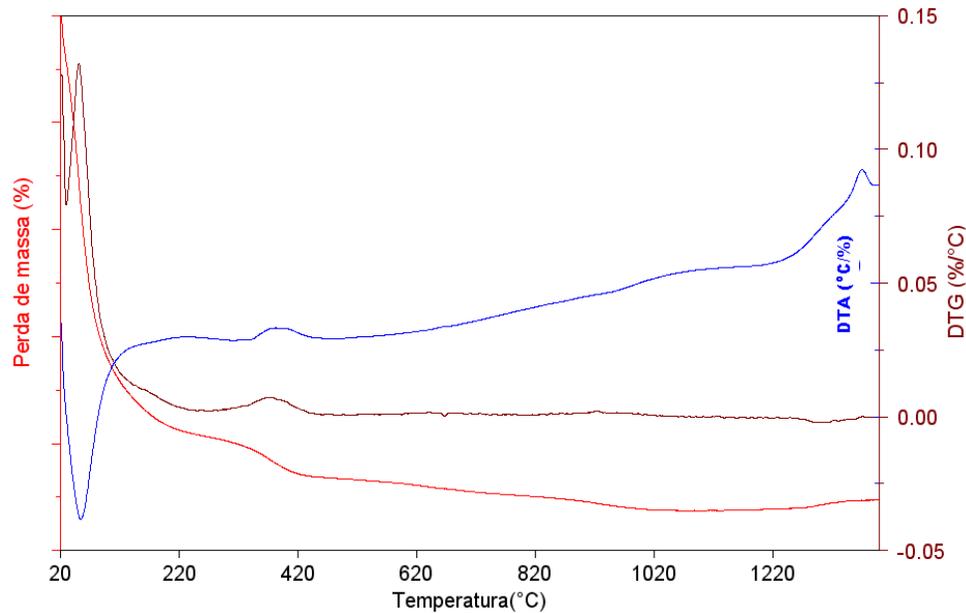


Figura 12. Curvas TG/DTG/DTA da zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ da temperatura ambiente até 1400°C .

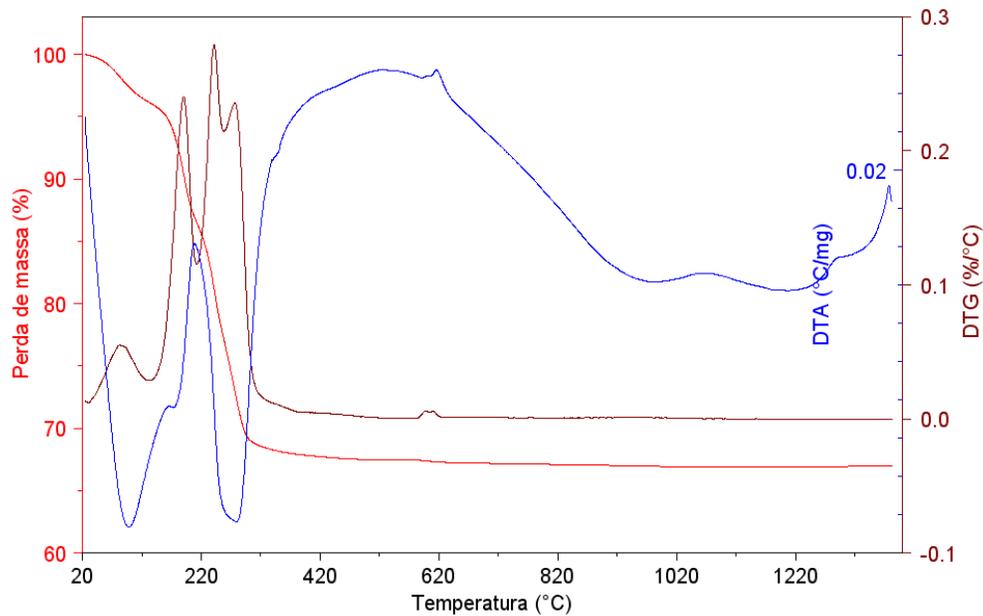


Figura 13. Curvas de TG/DTA da zeólita $\text{Nb}(19)\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ sem calcinar.

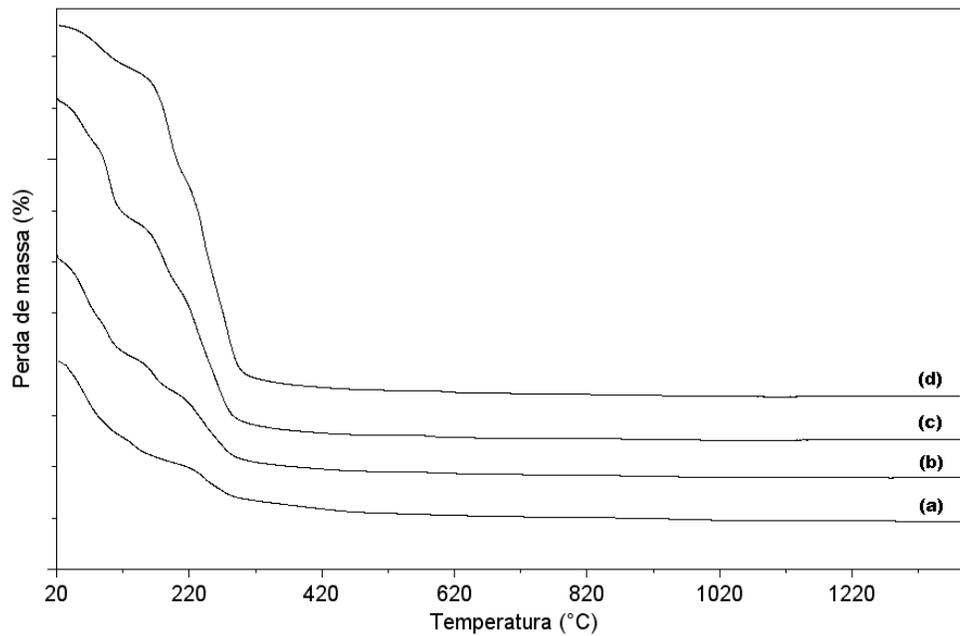


Figura 14. Curvas TG das amostras não calcinadas de (a) Nb(2)NH₄ZSM-5, (b) Nb(5)NH₄ZSM-5, (c) Nb(13)NH₄ZSM-5 e (d) Nb(19)NH₄ZSM-5.

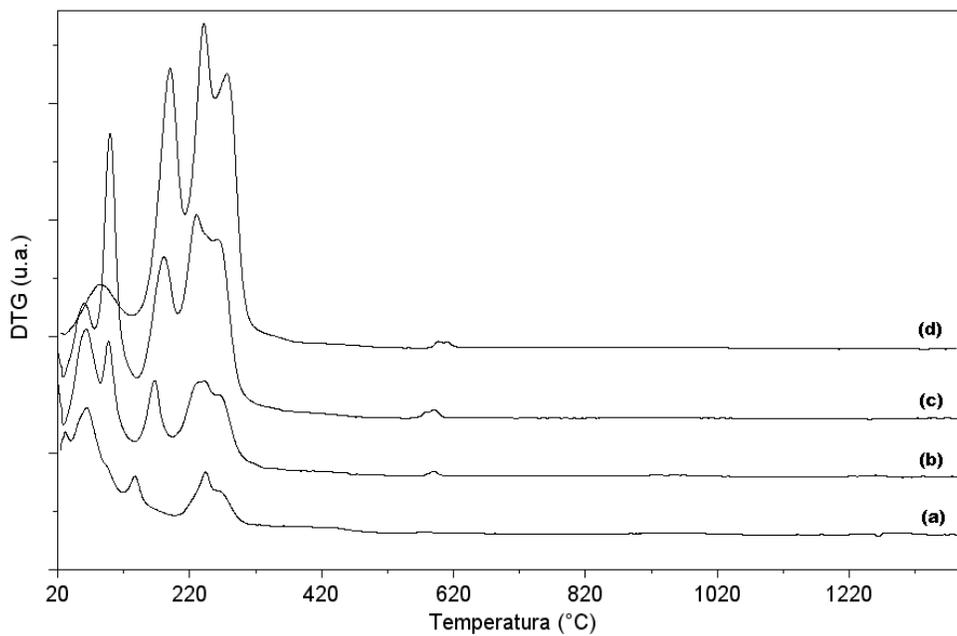


Figura 15. Curvas DTG das amostras não calcinadas de (a) Nb(2)NH₄ZSM-5, (b) Nb(5)NH₄ZSM-5, (c) Nb(13)NH₄ZSM-5 e (d) Nb(19)NH₄ZSM-5.

Os dados referentes a termodecomposição dos sólidos estão sumarizados na **Tabela 5**. A curva TG (**Figura 12**) para $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ mostra uma perda de massa de cerca de 6,02 % a baixas temperaturas ($< 115^\circ\text{C}$), atribuída a moléculas de água adsorvida fisicamente. Observa-se que há uma contínua perda de massa do material, que pode estar associada à dessorção química de moléculas de água ($115 - 247^\circ\text{C}$) e concomitante saída de amônia, até 520°C . Já nos sistemas contendo Nb, são observados quatro diferentes estágios de perda de massa. O primeiro estágio, numa faixa de temperatura variando entre 25 e 136°C , visualizado na curva DTA como um processo endotérmico onde uma certa quantidade de água é dessorvida. A perda de massa na segunda etapa ocorre em $116 - 214^\circ\text{C}$ e é atribuída a moléculas de água adsorvida quimicamente, sendo que o próximo estágio ($190 - 441^\circ\text{C}$) pode estar relacionado à água residual ocluída nos poros da zeólita e também a amônia, oriunda do complexo oxalato amoniacal de nióbio e da zeólita de partida na forma amoniacal ($\text{NH}_4\text{ZSM-5}$), utilizados na síntese do composto; além da dessorção e decomposição de algumas espécies do precursor orgânico, tendo como derivados do complexo oxalato amoniacal de nióbio, moléculas de CO , CO_2 , NH_3 , HCOOH e HCN (como produtos intermediários). Próximo a 600°C , ocorre um fenômeno exotérmico, com máximo em torno de 590°C , que pode ser atribuído a fragmentos do oxalato fortemente adsorvido e pode ser associado à oxidação do carbono pirolítico pelo oxigênio presente na atmosfera de ar sintético,⁸⁰ sendo os produtos de decomposição do oxalato tipicamente monóxido e dióxido de carbono, tendo como resíduo final o respectivo óxido.⁸¹ Nas curvas de DTA foi também observada uma transição de fase em temperatura um pouco abaixo de 1400°C que pode ser atribuída a transição de fase do óxido de nióbio (forma $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$), também assinalada nos sistemas contendo $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$,⁸² que pôde ser confirmada por análise DRX do catalisador após realização das curvas TG/DTA nessa temperatura. Sendo assim, as massas residuais indicam a quantidade de resíduo inorgânico (zeólita/ Nb_2O_5), em cada caso, **Tabela 5**. Ademais, a estrutura de Nb(x)ZSM-5 mostrou ser estável até 1400°C , o máximo de temperatura investigado.

Por outro lado, quando as curvas da **Figura 13, 14 e 15** são comparadas com as curvas de TG-DTG-DTA da amostra do complexo oxalato amoniacal de nióbio

(Figura 16), sem calcinar, obtidas sob as mesmas condições de análise (rampa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 1400°C), observam-se semelhança de comportamento, ou seja, exibem mudanças semelhantes aos presentes no sistema contendo nióbio sem calcinar, exceto pela transição de fase que é observada naqueles e da proeminência do pico em torno de 590°C (referente à decomposição do oxalato) apresentado nas curvas DTA/DTG do complexo. Diante dessas evidências, pode-se propor para o oxalato impregnado na zeólita ZSM-5 o seguinte mecanismo de decomposição (Equação 4):

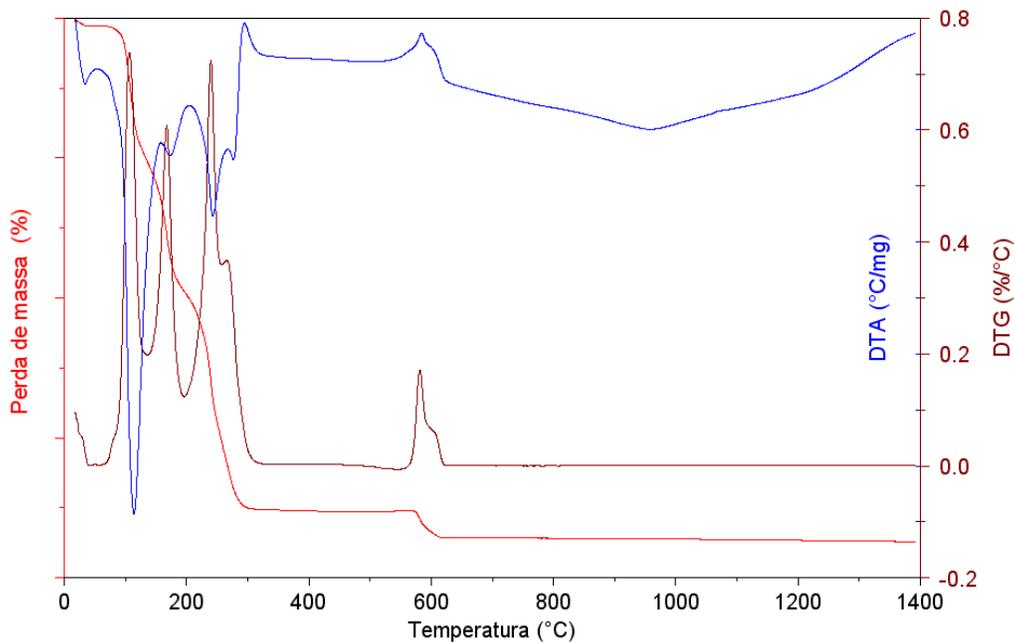


Figura 16. Curvas de TG/DTG/DTA do complexo oxalato amoniacal de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$, sem calcinar.

Tabela 5. Faixas de temperatura e respectivas perdas de massa obtidas a partir das curvas TG/DTG para as amostras sem calcinação.*

| <i>Amostra</i> | Temperatura (°C) | | | | Perda de massa (%) | | | | |
|--|-------------------------|-------------|--------------------|-------------|---------------------------|-------------|----------------|-------------|-------------|
| | (I) | (II) | (III) | (IV) | (I) | (II) | (III) | (IV) | Res. |
| NH ₄ ZSM-5 | 25-115 | 115-247 | 247-522 | 522- | 6,024 | 1,108 | 1,068 | 1,079 | 90,71 |
| Nb(2)NH ₄ ZSM-5 | 25-116 | 116-190 | 190-317 317-522 | 522-618 | 6,81 | 2,576 | 3,485 1,181 | 0,184 | 85,24 |
| Nb(5)NH ₄ ZSM-5 | 25-126 | 126-196 | 196-441 | 441-623 | 8,806 | 3,261 | 7,060 | 0,312 | 80,18 |
| Nb(13)NH ₄ ZSM-5 | 25-137 | 137-200 | 200-437 | 437-651 | 11,04 | 5,63 | 13,23 | 0,349 | 69,57 |
| Nb(19)NH ₄ ZSM-5 | 25-132 | 132-214 | 214-404 | 404-655 | 3,976 | 9,677 | 18,54 | 0,541 | 66,97 |
| NH ₄ [NbO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ O) _n | 25-135 | 135-195 | 195-395 | 395-650 | 20,47 | 18,28 | 31,66 | 3,819 | 25,18 |

* Tabela adaptada da ref. 81.

Analisando a percentagem de perda de massa nas amostras com Nb (**Tabela 5**), pode ser computado ainda um certo percentual de massa após a ocorrência do último fenômeno até o resíduo (Res.) propriamente dito, calculado em 1400°C. Essa pequena perda pode estar relacionada ao efeito de desidroxilação na estrutura da zeólita, quantificado a partir da temperatura final do último evento. No caso de NH₄ZSM-5, a desidroxilação inicia-se a partir de 522°C, chegando a 1,079% de perda de massa. As amostras contendo 2, 5, 13 e 19 % de Nb₂O₅, apresentaram perdas menores, de 0,5936; 0,3794; 0,1616 e 0,2872 %, respectivamente, evidenciando, portanto, que a impregnação do Nb₂O₅ diminui a desidroxilação do aluminossilicato a um mínimo até 13%, seguido por um leve aumento com 19 %, ou seja, a impregnação com Nb promove estabilidade térmica da zeólita ZSM-5. Efeito semelhante ocorre com os sistemas Nb/Cu-ZSM-5, onde o metal Nb age como parte ativa na estabilização de Cu-ZSM-5.^{47,60}

Como a remoção completa da água e da parte orgânica do complexo precursor ocluídos nos poros das zeólitas contendo Nb, ocorrem a temperaturas inferiores a 620°C (**Tabela 5**), estes materiais podem ser naturalmente calcinados a temperaturas da ordem de 650°C.

Entretanto, estudos de acidez com a zeólita ZSM-5 revelaram que em temperaturas superiores a 450°C, o sólido reduz suas propriedades ácidas. Apesar da análise térmica apontar a temperatura mencionada de 650°C para calcinação dos sistemas

Nb-ZSM-5, testou-se outras temperaturas para o tratamento térmico, para evitar uma possível redução das propriedades ácidas das amostras modificadas. As condições de tratamento térmico foram: as temperaturas variaram de 50°C (de 450°C até 650°C), e o tempo de tratamento de 2 a 24 horas. Assim, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas de 450°C, 500°C e 550°C variando o tempo de 2 a 12 horas. Somente em 550°C, é que verificou-se total eliminação dos compostos orgânicos – quando foram empregados tempos de tratamento maior ou igual a 2 horas. Os tratamentos térmicos foram efetuados em forno do tipo mufla sob rampa de aquecimento de 10°C/min.

Visando preservar a acidez das zeólitas modificadas e também obter temperatura de tratamento mais baixa, foram realizados no mesmo forno e nas condições já descritas, tratamentos térmicos na temperatura de 450°C por um período de 24 horas. Esse mesmo tratamento térmico foi realizado num reator de vidro sob fluxo de ar na temperatura de 450°C por um período de até 24 horas. Vale salientar que em muitas aplicações envolvendo a zeólita ZSM-5, busca-se através da incorporação de um metal, melhorar propriedades, tais como, estabilidade térmica e mecânica, gerar propriedades oxirredutoras, além da propriedade ácida inerente da ZSM-5.^{78,83}

Dessa forma, a termodecomposição da zeólita ZSM-5 impregnada com teores variados de Nb₂O₅ é mostrada nas curvas TG obtidas sob rampa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 1400°C (**Figuras 17 e 18**). Em 450°C/8h, ocorre a remoção completa da amônia, tanto, para NH₄ZSM-5, quanto para Nb-ZSM-5 e, apenas na maior temperatura (550°C), a remoção do grupo oxalato do precursor NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂](H₂O)_n. A **Tabela 6** resume as atribuições obtidas a partir das curvas TG/DTG.

Tabela 6. Dados da termodecomposição das amostras HZSM-5 e Nb(x)HZSM-5 (X=2, 5, 13 e 19%), nas formas calcinadas, à razão de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 1400 °C.

| Amostra | Calcinação Temp./tempo | H ₂ O (%) | Orgânicos(oxidação) (%) | Matriz inorgânica (%) |
|--------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|
| HZSM-5 | 450° C/8h | 8,46 | — | 90,21 |
| Nb(2)HZSM-5 | | 6,63 | | 93,37 |
| Nb(5)HZSM-5 | | 7,59 | | 91,28 |
| Nb(13)HZSM-5 | | 7,56 | 0,44 | 91,49 |
| Nb(19)HZSM-5 | | 7,26 | 0,52 | 91,88 |
| HZSM-5 | 550°C /2h | 7,44 | — | 91,95 |
| Nb(2)HZSM-5 | | 8,24 | — | 90,34 |
| Nb(5)HZSM-5 | | 6,92 | — | 92,68 |
| Nb(13)HZSM-5 | | 6,23 | — | 93,44 |
| Nb(19)HZSM-5 | | 7,53 | — | 92,18 |

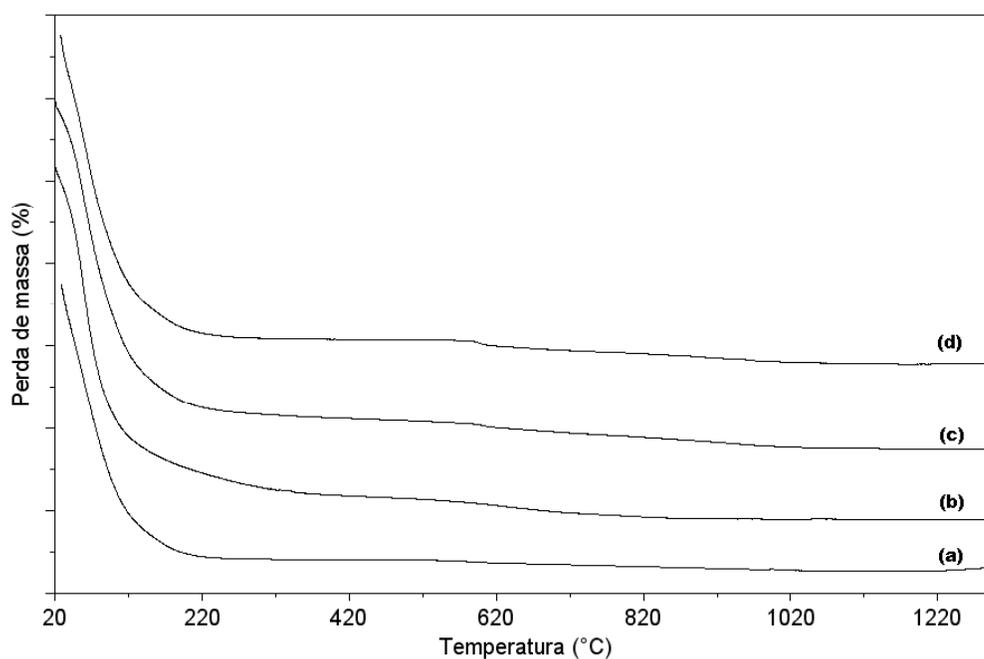


Figura 17. Curvas TG das amostras (a) Nb(2)HZSM-5, (b) Nb(5)HZSM-5, (c) Nb(13)HZSM-5 e (d) Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 450 °C/8h.

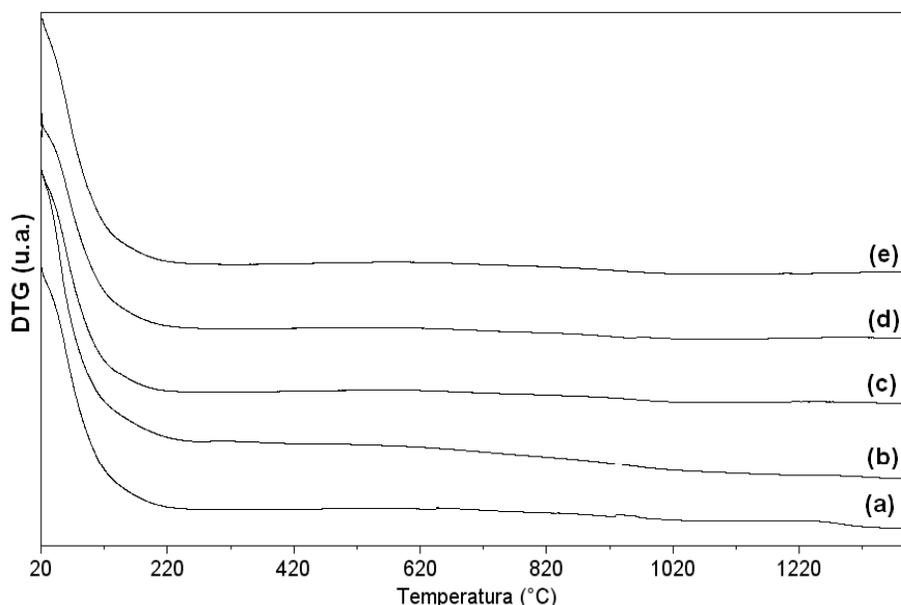


Figura 18. Curvas TG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 550 °C/2h.

4.1.3. Difração de Raios-X (DRX)

Para o conjunto de zeólitas ZSM-5 modificadas com Nb₂O₅, Nb(x)ZSM-5, usou-se a mesma rotina de análise, sendo as amostras inicialmente analisadas no difratômetro de pó Rigaku *D/MAX-2A/C* usando radiação de cobre (1,5418Å), tendo o cuidado de preservar a mesma massa para cada uma das amostras a fim de propiciar a comparação direta entre os dados obtidos. Tomando ainda como referência, os dados computacionais dos espectros de difração para a zeólita MFI (ZSM-5) descritos no banco de dados da IZA (International Zeolite Association),⁸⁴ foi possível obter uma indexação preliminar e posterior refinamento dos planos difratados para as diferentes zeólitas através do *software* CELREF.⁸⁵

A zeólita ZSM-5 (MFI) de referência tem seus dados cristalográficos largamente estudados e bem descritos no banco de dados da IZA. Quando está sob a forma calcinada, HZSM-5 pertence ao sistema cristalino monoclinico de grupo espacial $P12_1/n1$, onde $a = 19,879$; $b = 20,107$ e $c = 13,369$ Å e $\beta = 90,67^\circ$. Sob a forma não calcinada, apresenta simetria ortorrômbica com grupo espacial $Pnma$ e os parâmetros de rede $a = 20,022$; $b = 19,899$ e $c = 13,383$ Å.⁸⁴

A matriz zeolítica NH₄ZSM-5 pura foi a primeira a ser analisada e seus resultados serão utilizados para efeito de comparação com todas as demais amostras modificadas. Para tanto, foram colocados na **Tabela 7** os dados do padrão de difração de raios-X de pó para a zeólita na forma amoniacal NH₄ZSM-5, isto é, valores de 2θ , d e da intensidade das reflexões, além dos prováveis valores de hkl , retirados do banco de dados da IZA após comparação com os mesmos.

Tabela 7. Dados de DRX de pó para a zeólita NH₄ZSM-5 pura.

| 2θ (°) | d (Å) | hkl * | Irel% | 2θ (°) | d (Å) | hkl | Irel% |
|---------------|---------|---------|-------|---------------|---------|-------|-------|
| 7,826 | 11,2875 | 1 0 1 | 83,5 | 26,764 | 3,3282 | 0 6 0 | 8,4 |
| 8,705 | 10,1497 | 2 0 0 | 55,5 | 27,296 | 3,2645 | 1 1 4 | 3,1 |
| 9,75 | 9,0643 | 2 1 0 | 4,8 | 28,347 | 3,1458 | 2 1 4 | 4,5 |
| 11,296 | 7,8269 | 2 0 1 | 5,4 | 29,116 | 3,0644 | 5 3 2 | 10,3 |
| 11,842 | 7,4671 | 2 1 1 | 4,1 | 29,898 | 2,986 | 3 6 0 | 13,8 |
| 12,36 | 7,1555 | 2 2 0 | 5,3 | 30,286 | 2,9487 | 5 1 3 | 7 |
| 12,964 | 6,8234 | 0 0 2 | 5,4 | 32,095 | 2,7865 | 7 0 1 | 2,7 |
| 13,764 | 6,4283 | 1 0 2 | 14,3 | 32,682 | 2,7377 | 3 6 2 | 4,1 |
| 14,686 | 6,0269 | 1 1 2 | 15 | 34,286 | 2,6133 | 5 5 2 | 4,6 |
| 15,411 | 5,7448 | 3 1 1 | 7,2 | 34,900 | 2,5687 | 3 7 1 | 2,5 |
| 15,791 | 5,6074 | 2 0 2 | 14,7 | 35,637 | 2,5172 | 0 8 0 | 3,7 |
| 16,434 | 5,3895 | 2 1 2 | 3,6 | 36,027 | 2,4908 | 0 3 5 | 5,9 |
| 17,515 | 5,0592 | 2 3 1 | 6,0 | 37,359 | 2,4051 | 5 3 4 | 3,1 |
| 19,068 | 4,6505 | 3 1 2 | 7,1 | 37,607 | 2,3897 | 7 1 3 | 3,1 |
| 20,211 | 4,3901 | 1 0 3 | 6,4 | 38,604 | 2,3303 | 7 4 2 | 3 |
| 20,741 | 4,2790 | 3 3 2 | 16,3 | 41,553 | 2,1715 | 0 7 4 | 2,1 |
| 22,008 | 4,0355 | 4 3 0 | 4,9 | 42,700 | 2,1158 | 8 3 3 | 2,4 |
| 23,000 | 3,8637 | 0 5 1 | 100 | 43,100 | 2,0971 | 3 1 6 | 3,1 |
| 23,832 | 3,7305 | 3 0 3 | 48,3 | 44,946 | 2,0151 | 0 1 0 | 10,4 |
| 24,289 | 3,6614 | 1 3 3 | 30,7 | 45,350 | 1,9981 | 8 4 3 | 11,3 |
| 25,356 | 3,5097 | 2 3 3 | 5,5 | 46,344 | 1,9575 | 1 0 1 | 3,8 |
| 25,762 | 3,4553 | 2 3 3 | 5,2 | 47,346 | 1,9184 | 3 9 3 | 4,8 |
| 26,306 | 3,3850 | 5 1 2 | 4,6 | 48,587 | 1,8723 | 5 3 6 | 3,6 |

* valores baseados nos valores tabelados para ZSM-5 não calcinada do banco de dados da IZA.⁸⁴

O padrão de difração de raios-X de pó para NH₄ZSM-5 (**Figura 19**) segue o mesmo padrão de difração de raios-X para a zeólita ZSM-5 não calcinada descrito na base de dados da IZA.⁸⁴ As linhas de difração mais intensas ocorrem próximas a $2\theta = 23^\circ$. A diminuição das intensidades relativas dos sinais em torno de $2\theta = 7,8$ e $8,7^\circ$, quando comparado ao espectro simulado (IZA), é atribuída à presença de compostos orgânicos nos espaços intracristalinos. Todas essas reflexões configuram, portanto, à estrutura da ZSM-5 de partida uma simetria ortorrômbica.⁸⁶

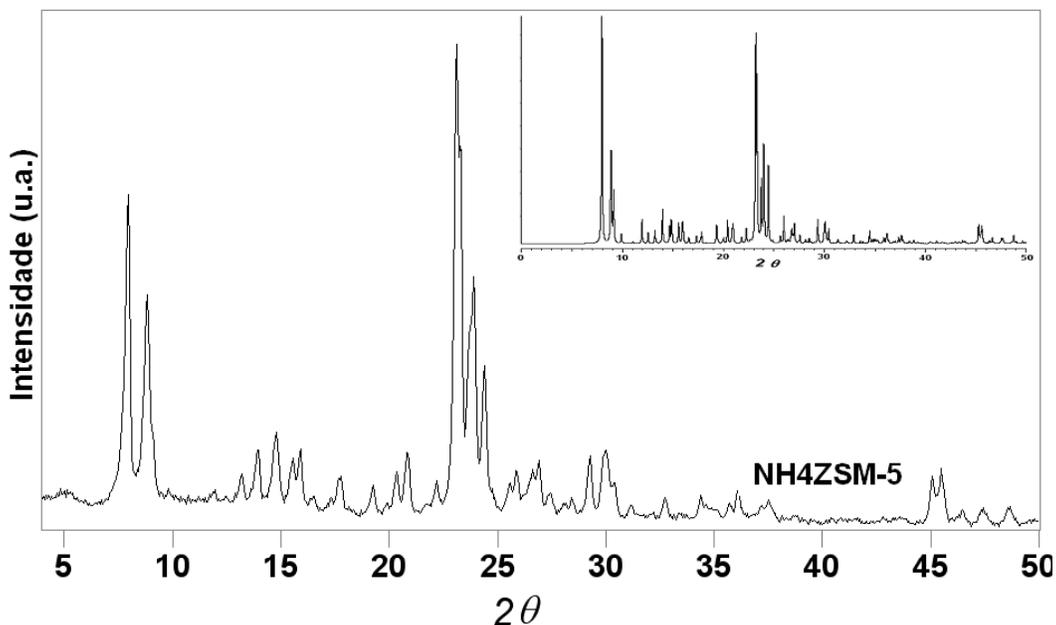


Figura 19. DRX da zeólita NH₄ZSM-5. Destaque para o DRX simulado (IZA) no canto superior.

Quando a zeólita passa para a forma protônica, após sofrer tratamento térmico (**Figura 20**), no seu padrão de difração aparecem dubletes, no lugar de singletes (exibidos pelo DRX simulado no canto superior), em aproximadamente $2\theta = 29,8 - 30$ e $45,3 - 45,5^\circ$ e mudanças nas intensidades relativas, como por exemplo, a diminuição da intensidade do sinal em $2\theta = 13,7^\circ$. Isto pode ser consequência da remoção de espécies orgânicas e inorgânicas incorporadas dentro dos espaços estruturais. O tratamento da amostra na temperatura de 450°C sugere o mesmo padrão de difração da amostra não

calcinação, podendo-se estimar uma mudança de simetria da estrutura da zeólita de ortorrômbica para monoclinica,⁸⁷ apenas para a situação de ativação em maior temperatura (550 °C).

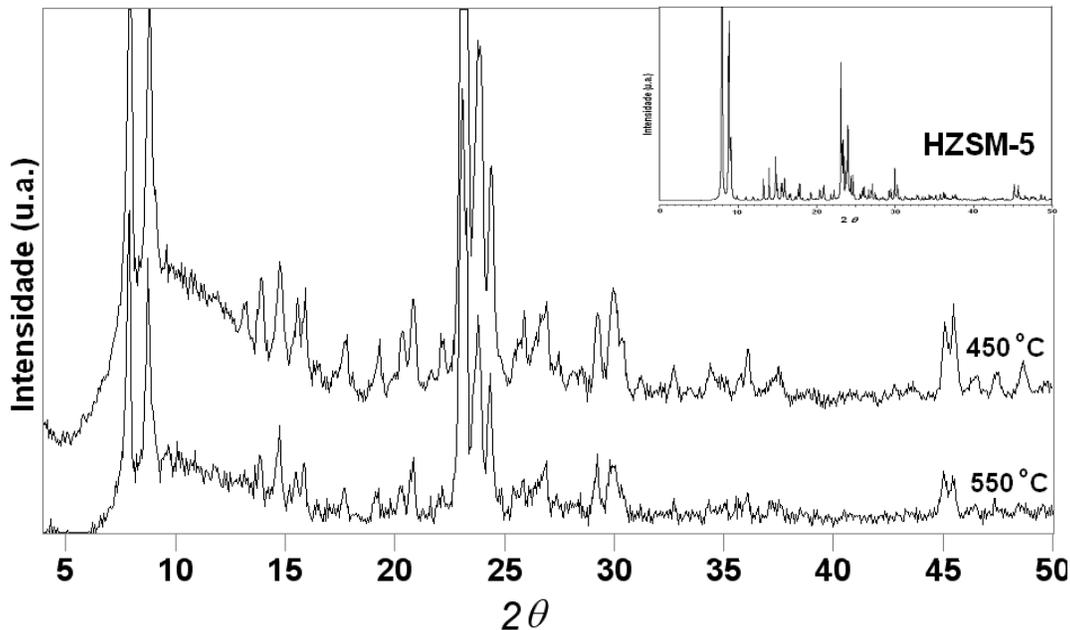


Figura 20. DRX das amostras protônicas de HZSM-5 calcinadas nas temperaturas de 450 °C e 550 °C. Destaque para o DRX simulado (IZA) no canto superior.

Na **Figura 21** são apresentados os difratogramas de raios-X para as zeólitas impregnadas com Nb_2O_5 e para zeólita de partida. Pode-se observar que não houve mudanças qualitativas na estrutura cristalina da ZSM-5 após a impregnação com Nb_2O_5 . Os três picos mais fortes na região de $2\theta = 22,5 - 25,0^\circ$ foram quase coincidentes em todos os padrões de DRX, indicando que a presença do nióbio não afetou de forma perceptível a integridade da estrutura zeolítica. No entanto, provavelmente, devido à presença do precursor de nióbio (complexo oxalato amoniacal de nióbio), observou-se um aumento nas intensidades relativas dos picos em $2\theta = 12,9; 21,6; 27,3; 35,0; 41,5$ e $47,4^\circ$, presentes, do mesmo modo, no difratograma da zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$.

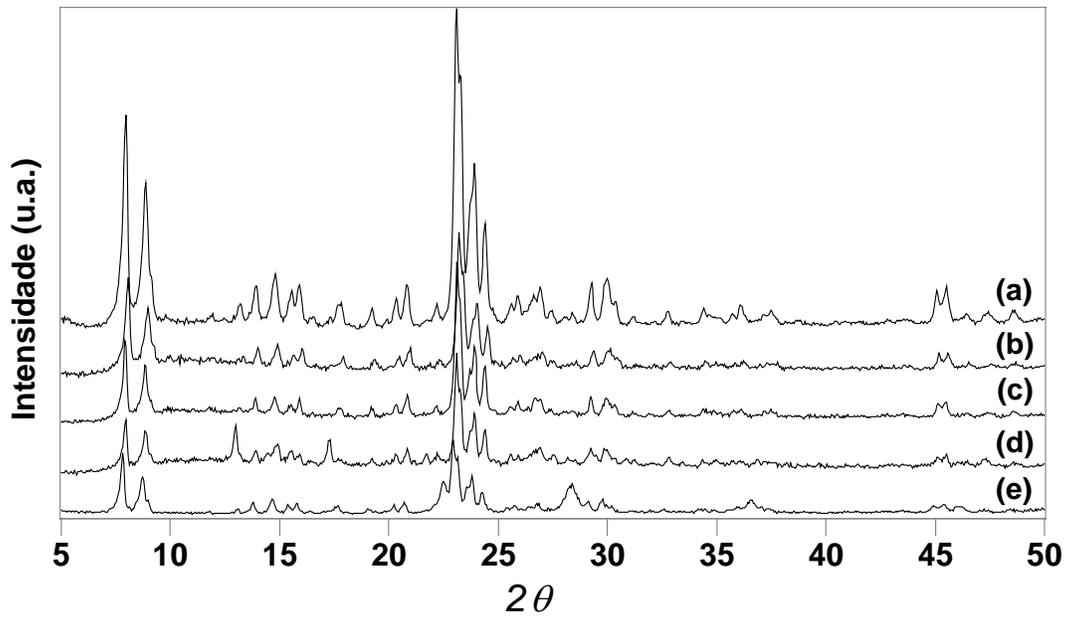


Figura 21. Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) NH₄ZSM-5, (b) Nb(2)NH₄ZSM-5, (c) Nb(5)NH₄ZSM-5, (d) Nb(13)NH₄ZSM-5 e (e) Nb(19)NH₄ZSM-5, sem calcinar.

Os padrões de difração de raios-X para as quatro amostras de ZSM-5 impregnadas são mostradas nas **Figuras 22 e 23** juntamente com o padrão da zeólita de partida para tratamento térmicos a 450 e 550 °C, respectivamente.

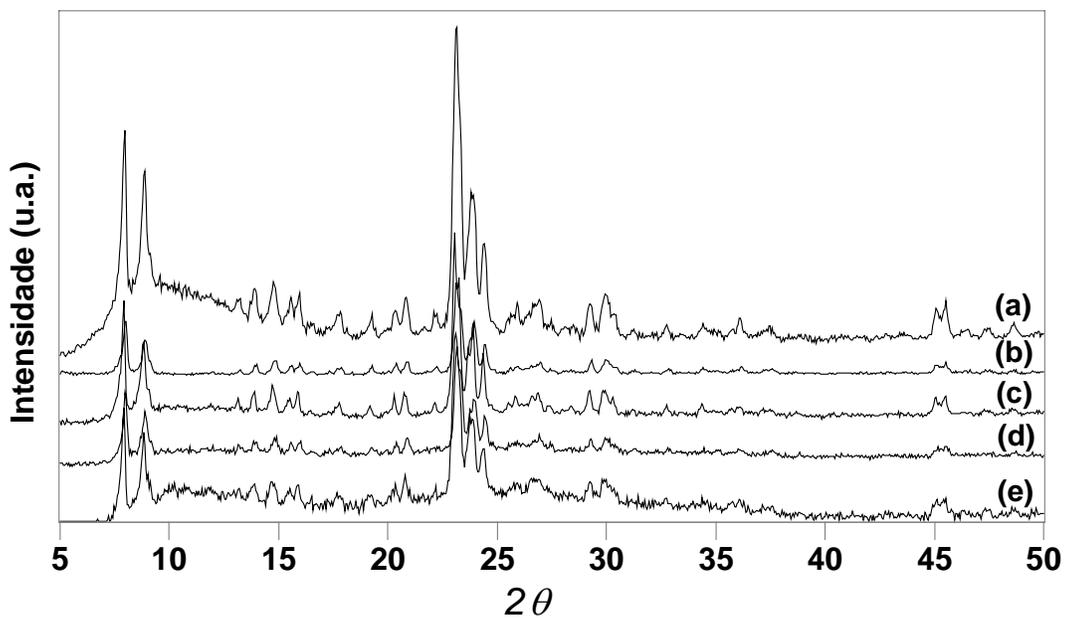


Figura 22. Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5, calcinadas a 450 °C.

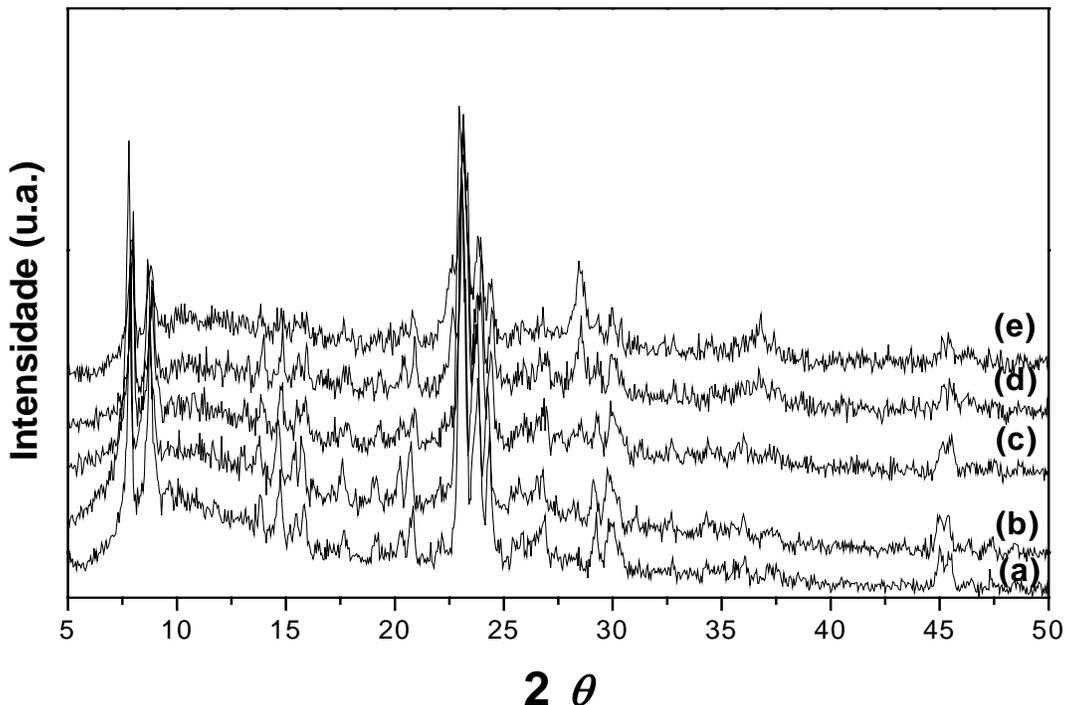


Figura 23. DRX das zeólitas (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 550 °C.

O padrão observado nas condições de tratamento a 450 °C (**Figura 22**) e 550 °C (**Figura 23**) confirma a estrutura da HZSM-5 para todas as zeólitas modificadas. Entretanto, percebe-se variações nos perfis de algumas linhas entre as amostras. Apenas um pico nas proximidades de 23° foi observado para Nb(19)HZSM-5, ao invés de doubletes identificados nas demais amostras. Em 550°C, duas reflexões em 23,8 e 24,4° para HZSM-5 são desdobradas em triplete e doublete, respectivamente para Nb(x)HZSM-5, além do doublete em 29,3°, mais visível em Nb(5)HZSM-5. Isso pode ser atribuído a uma mudança de simetria de ortorrômbica para monoclinica, também citado como forte evidência para a incorporação do Nb na rede zeolítica,⁴⁹ especialmente no caso de Nb(5)HZSM-5, onde não se identificou qualquer reflexão associada à cristalinidade da fase do pentóxido de Nb. E nesse caso, a ausência desses picos pode estar relacionada com a dispersão das partículas de Nb₂O₅ na superfície da zeólita.

A partir de 13% de Nb₂O₅, sob condição de temperatura mais alta (550 °C), **Figura 23**, há o aparecimento de novas reflexões em $2\theta = 22,6; 28,5$ e $46,2^\circ$, as quais são associadas àquelas encontradas para Nb₂O₅·nH₂O puro ativado na mesma temperatura, como mostrado na **Figura 24 (II)**, podendo, possivelmente serem atribuídas às fases cristalinas do Nb₂O₅ e/ou ao cluster do óxido metálico. Além de que, o maior conteúdo de Nb na zeólita promove uma maior cobertura da monocamada, tornando mais evidente as reflexões associadas a Nb₂O₅. Outrossim, Prazetyoko et al.²³ descrevem que o desdobramento na linha de difração em torno de $2\theta = 29^\circ$ para o oxalato amoniacal de nióbio após calcinação a 550 °C, indica uma fase cristalina do pentóxido de nióbio com estrutura ortorrômbica (T-Nb₂O₅).

Já em 450 °C (**Figura 24 (I)**), as reflexões do Nb₂O₅ não foram evidenciadas, embora, E. I. Ko⁵⁴ e colaboradores afirmem que nos difratogramas de Nb₂O₅·nH₂O puro calcinado a 450 °C, aparece uma fase com pouca cristalinidade, demonstrada por certos picos nos ângulos 2θ que são característicos da fase TT. Essa fase TT refere-se ao surgimento simultâneo de estruturas com bem pouca cristalinidade denominada δ e γ - Nb₂O₅, sendo constituída por octaedros distorcidos e bipirâmide pentagonal do óxido. No entanto, o difratograma da zeólita impregnada com pentóxido de nióbio, **Figura 22**, mostra que o óxido se apresenta com uma estrutura amorfa. Esse comportamento é reforçado pelas análises de DRX do pentóxido de nióbio suportado em sílica-alumina amorfa, onde somente com tratamentos de $\sim 800^\circ\text{C}$ ocorre a formação de uma fase cristalina (uma mistura das fases T, M e H-Nb₂O₅) na superfície do aluminossilicato amorfo.⁸² A menor extensão da transformação da fase de Nb₂O₅ está relacionada ao grau de interação com o suporte. Nas amostras modificadas, a fase cristalina T foi conquistada em temperatura mais alta do que para Nb₂O₅ puro devido à forte interação entre a zeólita ZSM-5 e o pentóxido de nióbio.⁵⁴ Além disso, a formação da fase cristalina sobre materiais suportados é também dependente da carga. Em menor concentração de Nb₂O₅ (abaixo da monocamada), ele se encontra bem disperso, até mesmo a altas temperaturas e não exhibe qualquer transição de fase.^{82,88} Por outro lado, em alta concentração (acima da monocamada), o aumento de Nb₂O₅ torna bem mais fácil a difusão (dispersão) sobre a superfície, fazendo com que a cristalização possa ocorrer em temperaturas mais baixas.

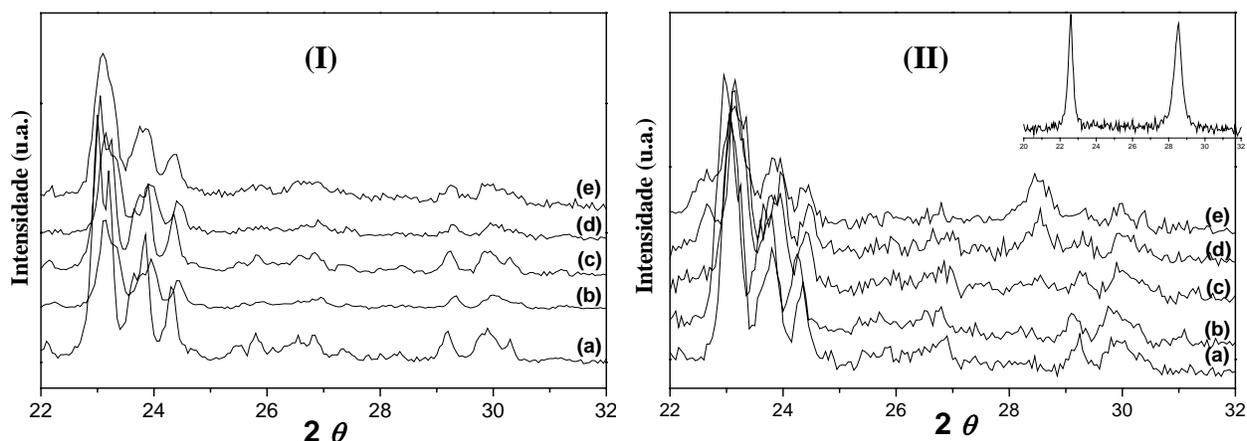


Figura 24. Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c)Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinadas em 450 (I) e 550°C (II). Destaque para DRX de Nb₂O₅ tratado a 550°C (II) no canto superior.

De modo geral, os valores obtidos no refinamento dos parâmetros de rede de Nb(x)ZSM-5 através do software CELREF:⁸⁵ $a = 20,1093$; $b = 19,8848$; $c = 13,3687 \text{ \AA}$; $\alpha = 90$; $\beta = 90$; $\gamma = 90^\circ$ e $V = 5345,37 \text{ \AA}^3$, aproximaram-se razoavelmente daqueles obtidos pelo banco de dados da IZA ($a = 20,022$; $b = 19,899$ e $c = 13,383 \text{ \AA}$). Algumas diferenças podem ser atribuídas à precisão do método adotado na obtenção dos dados e na forma de refinamento dos dados. Observando os gráficos de variação dos parâmetros de cela, obtidos após o refinamento, temos que a amostra pura, depois de reagir com o nióbio nas concentrações indicadas, sofre um grande decréscimo nos seus parâmetros de rede, exceto com relação ao parâmetro c . No gráfico da variação do volume da cela unitária com o aumento do teor de Nb na zeólita (**Figura 25**), foi observado que em misturas acima de 5 % de Nb₂O₅, a zeólita (preparada) volta a aumentar de volume, com tendência a perder sua estrutura característica em misturas acima de 13% do óxido.⁸⁹

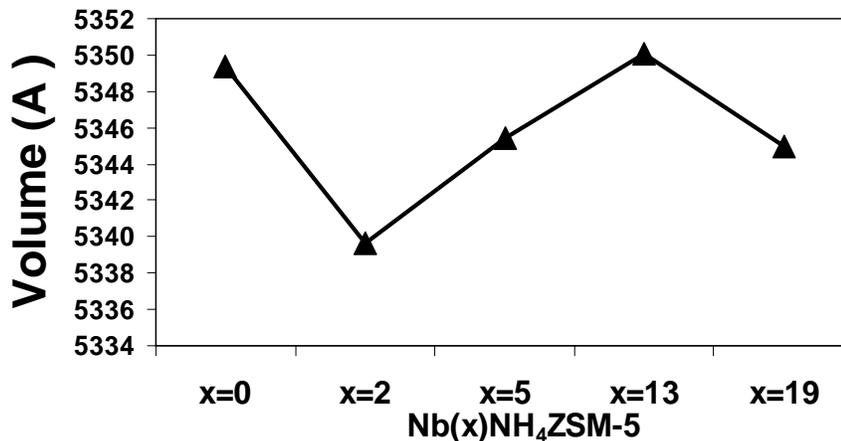


Figura 25. Variação do volume da célula unitária das amostras Nb(x)NH₄ZSM-5 preparadas com diferentes conteúdos de nióbio.

Nas amostras calcinadas (**Figura 26**) a 450 °C, os parâmetros de rede (a, b e c) seguem o mesmo padrão, mas de forma mais nítida e sem a tendência de perda de estrutura. De acordo com os resultados dos difratogramas das amostras calcinadas (**Figuras 22 a 24**), elas devem se tornar monoclinicas, porém, nem todas se transformaram completamente, conforme a observação dos parâmetros de célula; levando a concluir quão complexa é a identificação do sistema cristalino das amostras estudadas. A sugestão é de que novas calcinações possam ser realizadas em diferentes temperaturas para uma melhor incorporação do nióbio à célula e devida passagem para o sistema monoclinico.

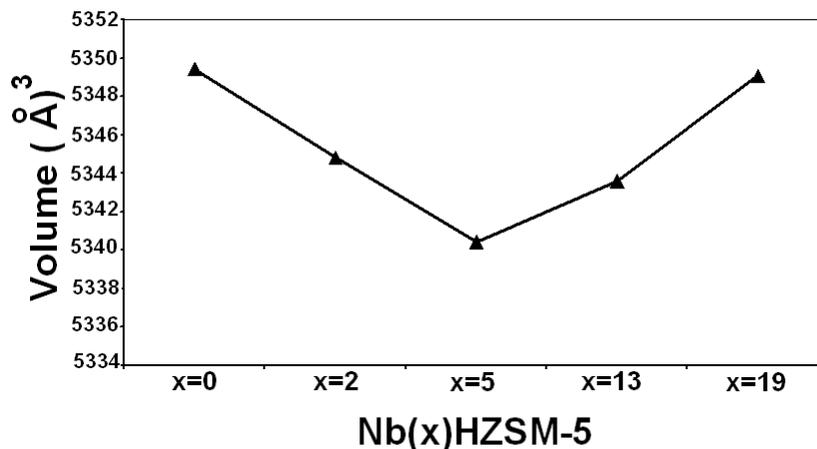


Figura 26. Variação do volume da célula unitária das amostras Nb(x)HZSM-5 tratadas a 450°C com diferentes conteúdos de nióbio.

A cristalinidade das amostras (**Tabela 8**) foi determinada usando as intensidades de todos os picos observados na região de $2\theta = 5 - 50^\circ$. A soma das áreas dos picos nessa região foi comparada com a intensidade dos mesmos picos da zeólita de partida. Nesse caso, a zeólita de partida alcançou maior valor de cristalinidade quando calcinada a 450°C , quando são eliminadas completamente as espécies orgânicas, sendo que sob tratamento a 550°C ocorre um pouco de perda de cristalinidade. Esse padrão é seguido quando foi adicionado 5% de Nb_2O_5 , embora seja observado uma queda de cristalinidade após a adição do óxido na zeólita. Entretanto, em adições $\geq 13\%$, não se observa mais essa tendência, chegando novamente a um máximo de cristalinidade em Nb(13)HZSM-5 calcinado a 550°C . Especula-se que, nesse caso, foi somado a contribuição (área do pico) de Nb_2O_5 cristalino no cálculo da cristalinidade, conforme análise anterior para os difratogramas das zeólitas modificadas com 13 e 19 % do óxido (**Figura 24**). Entretanto, de uma maneira geral, os padrões de difração de raios-X sugerem que ocorreu pequena perda de cristalinidade com relação a zeólita de referência (ZSM-5) nas zeólitas modificadas com Nb.

Tabela 8. Cristalinidade das zeólitas.

| Amostra | Nb (%) ^a | Percentagem de cristalinidade (%) | | |
|-------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | preparada | calcinada a 450°C | calcinada a 550°C |
| ZSM-5 | 0 | 95,85 | 100,00 | 96,97 |
| Nb(5)ZSM-5 | 3,5 | 92,19 | 96,73 | 96,29 |
| Nb(13)ZSM-5 | 9,1 | 90,52 | 97,84 | 100,00 |
| Nb(19)ZSM-5 | 13,3 | 96,00 | 98,11 | 98,85 |

^a Calculado por ICP-AES.

Comparando a variação do volume da cela unitária desses materiais com a cristalinidade, verifica-se que para $x = 0$ a $x = 5$, o volume da cela unitária diminuiu e, do mesmo modo a cristalinidade. Para $x \geq 13$, o volume aumenta, bem como a cristalinidade; embora não se possa correlacionar os dois parâmetros, como já foi discutido anteriormente. A garantia que se tem é apenas nos casos onde o conteúdo de Nb $< 3,5\%$, em que o óxido estaria disperso no suporte.

4.1.4. Espectroscopia de RMN no Estado Sólido

As **Figuras 27 e 28** mostram os espectros MAS-RMN e CP-MAS de ^{29}Si das amostras derivadas de ZSM-5. As zeólitas com ou sem a presença do nióbio exibem um padrão espectral fracamente resolvido.

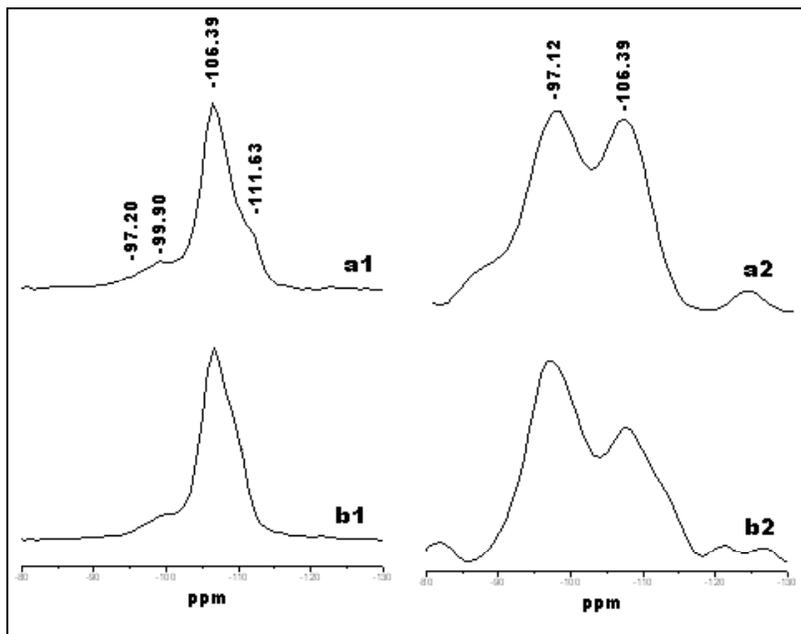


Figura 27. Espectros de MAS-RMN (1) e CP-MAS de ^{29}Si (2): (a) $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e (b) HZSM-5.

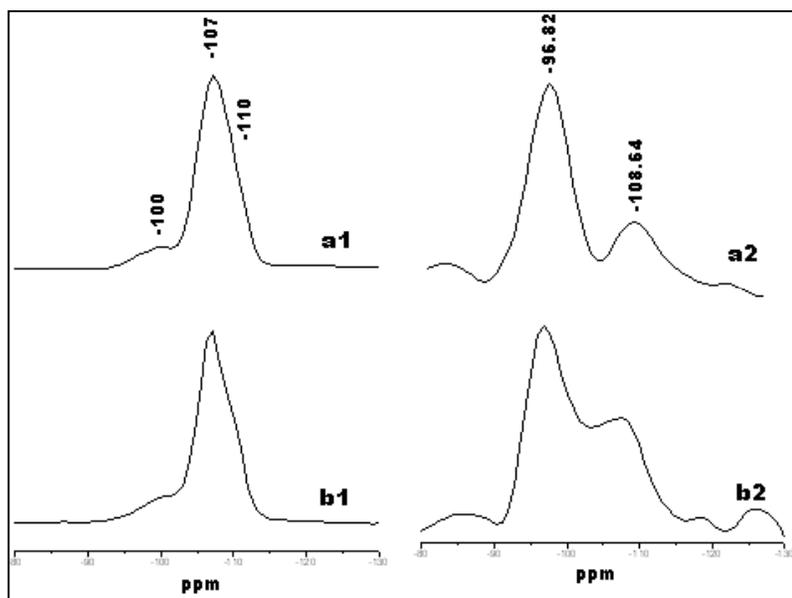


Figura 28. Espectros de MAS-RMN (1) e CP-MAS de ^{29}Si (2): (a) $\text{Nb(19)NH}_4\text{ZSM-5}$ e (b) Nb(19)HZSM-5 .

A zeólita NH₄-ZSM-5 (**Figura 27**) apresenta um pico intenso em cerca de -106 ppm com um ombro mais ou menos pronunciado em aproximadamente -111 ppm, além de um sinal relativamente fraco em \approx -100 ppm. As linhas em -106 e -110 ppm são atribuídas ao sinal do ambiente Si(0Al) e a linha em -100 ppm, à unidade Si(1Al) da estrutura ZSM-5. O desdobramento do pico em \approx -111 ppm pode ser observado em átomos de Si quimicamente equivalentes que ocupam sítios cristalográficos não equivalentes dentro da estrutura zeolítica, que podem causar deslocamentos químicos diferentes para o mesmo ambiente Si(nAl). Dados da literatura confirmam esse mesmo comportamento para os espectros de RMN de ²⁹Si de amostras de ZSM-5 com razão Si/Al na faixa de 10-100.^{90,91} O espectro de ²⁹Si da zeólita ZSM-5 na forma protônica (HZSM-5) exhibe o mesmo padrão dela na forma amoniacal (NH₄ZSM-5), embora seja observada uma diminuição na intensidade do sinal em δ -100 ppm (**Figura 27**).

Os espectros de MAS das amostras modificadas com Nb (**Figura 28**) são semelhantes, indicando certa correspondência no número de picos, deslocamento e respectivas intensidades dos mesmos. Nesse caso, esses espectros MAS-RMN de ²⁹Si exibem ressonância em um grupo de pelo menos 2 picos sobrepostos em $\delta = -96$ a -98 ppm e $\delta = -100$ ppm, além de um sinal preciso em $\delta = -107$ ppm com um ombro adicional em ≈ -110 ppm. Em algumas amostras tem sido observado um pico adicional, também sobreposto, em ≈ -103 ppm, que desaparece ou diminui de intensidade depois do tratamento térmico. De acordo com Rocha,⁹¹ a atribuição dos novos sinais sobrepostos é difícil porque não há nenhum estudo sistemático disponível sobre a relação entre o deslocamento químico de RMN ²⁹Si e o número de poliedros de Nb coordenado a um dado tetraedro de Si. A sugestão é a de que o comportamento seja similar aquele encontrado para silicatos de Ti (TS-1) onde um deslocamento sistemático para campo baixo é observado quando aumenta o número de poliedros de Ti coordenados a um dado tetraedro de Si. Dessa forma, foi assinalado que o pico em $\delta -107$ e -110 ppm é relativo ao ambiente de Si(4 Si, 0 Al, 0 Nb). A ressonância em ≈ -100 ppm é atribuída ao ambiente Si(3 Si, 1 Al) ou Si(3 Si, 1 Nb), enquanto que os sinais em $\delta -98$ e -103 ppm são tentativamente assinalados a sítios de defeitos estruturais (SiOH e/ou SiO⁻M⁺, M=Na⁺, TPA⁺) ou Si(2Si, 2 Nb), ou até mesmo à unidade Si (3Si, 1Nb) resultante da

inserção de Nb₂O₅ na estrutura zeolítica, em que o cátion metálico de nióbio pode estar substituindo o Al da rede. Devido a semelhança nos espectros MAS-RMN de ²⁹Si e respectivos CP-MAS das amostras modificadas, as análises das amostras Nb(x)ZSM-5 (X=2, 5 e 13%) se encontram em anexo.

Devido a sobreposição dos sinais observada em todos os espectros MAS-RMN de ²⁹Si das amostras modificadas, utilizou-se a técnica de polarização cruzada (*cross-polarization*, CP) de RMN ¹H-²⁹Si.⁹² Ela permite detectar um aumento na intensidade do sinal (e até mesmo aqueles sinais fracos que não puderam ser detectados sem CP) para átomos de Si de grupamentos SiOH em centros de defeito dentro da estrutura do silicato gerados por remoção de Al (ninhos de hidroxila).^{49,93} Desse modo, foi possível detectar um forte aumento na intensidade do sinal na região entre -96 e -98 ppm em todos os espectros CP-MAS das amostras não calcinadas e calcinadas; além de um outro pico relativo ao sítio Si(0Al) correspondente ao da estrutura intacta. De sorte que, em ambos os espectros, da zeólita de partida e modificada (**Figuras 27 e 28**), o sinal nas proximidades de -97 ppm foi relacionado aos grupos silanóis.

De outra forma, o tratamento térmico da zeólita NH₄-ZSM-5 provoca uma apreciável desaluminização da estrutura zeolítica. Uma redução acentuada da linha em δ - 100 ppm relacionada à unidade Si(1Al) no espectro de RMN ²⁹Si pode ser indício do processo de desaluminização.⁹⁴ Concomitantemente, no espectro de RMN ²⁷Al deve aparecer um sinal em 0 ppm que corresponde ao átomo de alumínio coordenado de forma octaédrica que se encontra fora da rede.⁹⁵ No entanto, foi difícil interpretar esse processo nas zeólitas em estudo pelos espectros de RMN de ²⁹Si, isto é, observar nos mesmos, a diminuição do sinal em -100 ppm, dada à sobreposição de picos que ocorre naquela região para todas as amostras analisadas. Alternativamente, pode-se avaliar o grau de desaluminização das amostras a partir dos resultados da razão Si/Al da rede⁶⁷ após cada tratamento térmico.

A partir dos espectros RMN ²⁹Si dos aluminossilicatos (**Figuras 27 e 28**) é possível calcular a razão quantitativa Si/Al do esqueleto da zeólita ligado tetraedricamente. Isto pode ser racionalizado utilizando a regra de Lowenstein, que é satisfatoriamente obedecida para aluminossilicatos.^{1,5,92} Nela, todo átomo de Al numa unidade Si (nAl), está devidamente ligado em ponte por átomos de oxigênio a *n* átomos

de Si, isto é, não ocorre ligação AlOAl. A intensidade ($I_{n,m}$) do pico individual no espectro é diretamente proporcional ao número respectivo de grupos Si(nAl) na amostra, a quantidade total de Al corresponde a $\sum_{m=0}^n (n/m)I_{m,n}$ e o conteúdo total de Si, $\sum_{m=0}^n I_{m,n}$. Portanto, a razão Si/Al pode ser calculada a partir dos sinais de RMN de ^{29}Si mediante a integração das áreas dos picos segundo a equação de Loewenstein ^{1,5}

$$\text{Si/Al} = \sum_{m=0}^4 I_{4,n} / \sum_{m=0}^4 (n/4)I_{4,n} \quad m = 4 \text{ e } 0 \leq n \leq 4 \quad \text{Equação 5}$$

que pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}} \right)_{\text{rede}} = \frac{\sum I\text{Si}(n\text{Al})}{\sum 0,25n[I\text{Si}(n\text{Al})]} \quad \text{Equação 6}$$

A **Tabela 9** apresenta os resultados dos valores dos cálculos da razão molar Si/Al da rede para as amostras de ZSM-5 impregnada com nióbio, antes e após calcinação. A fim de obter uma integração adequada dos sinais de MAS-RMN de ^{29}Si , todos os espectros foram deconvoluídos no programa *origin 5.0* (**Figura 29**), utilizando uma simulação de distribuição gaussiana em cada caso individualmente, e fazendo referência a 4 sinais, uma vez que pelos espectros CP-MAS foi identificada a contribuição de grupos silanóis. Os valores da razão Si/Al da rede assim obtidos foram comparados com os dados da razão Si/Al total obtidos por ICP-AES.

Tabela 9. Valores dos cálculos obtidos da razão Si/Al.

| Amostra | $(\text{Si/Al})_{\text{rede}}$ | | |
|-------------|-----------------------------------|--|--|
| | $(\text{Si/Al})_{\text{total}}^a$ | RMN de $^{29}\text{Si}^b$ (não calcinada) | RMN de $^{29}\text{Si}^b$ (calcinada) |
| ZSM-5 | 22,50 | 23,7 | 25,9 |
| Nb(2)ZSM-5 | 25,95 | 24,0 | 24,1 |
| Nb(5)ZSM-5 | 23,95 | 24,5 | 23,9 |
| Nb(13)ZSM-5 | 22,50 | 24,9 | 24,5 |
| Nb(19)ZSM-5 | 22,37 | 24,8 | 24,9 |

a. determinado por ICP-AES;

b. simulação dos sinais com distribuição Gaussiana.

A **Tabela 9** mostra que a razão Si/Al obtida de MAS-RMN ^{29}Si para a zeólita de partida, vai de 23,7 ($\text{NH}_4\text{ZSM-5}$) para 25,9 (HZSM-5), indicando que o procedimento de ativação térmica provocou desaluminização na estrutura do material. Porém, nas amostras impregnadas com nióbio, mesmo após ativação, são observados valores quase idênticos da razão Si/Al, sugerindo que não ocorreu remoção dos átomos de Al da sua posição original no tetraedro desses sólidos. Isso foi observado também por Romotowski e colaboradores, os quais foram citados por Ziolk⁴⁷ com a afirmativa de que a adição de nióbia na zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ promove a desaluminização da sua estrutura durante o tratamento térmico.

Outrossim, quando as amostras são comparadas com os resultados obtidos por ICP-AES (razão $\text{Si}/\text{Al}_{\text{total}}$ em torno de 22,5), fica evidente que todas elas apresentaram espécies EFAL, podendo também transparecer nas zeólita contendo Nb, uma possível inserção desse cátion na estrutura zeolítica em substituição ao Al da rede.

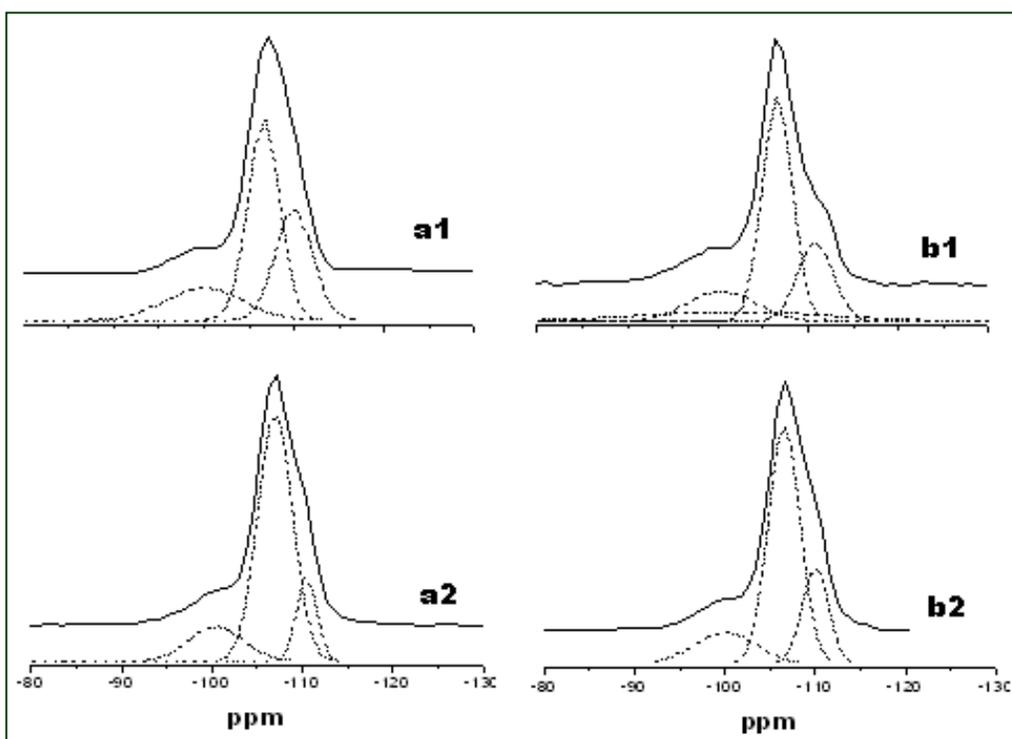


Figura 29. Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si de (a) $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e (b) Nb(19)ZSM-5 , nas formas (1) não calcinada e (2) calcinada a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Quanto aos espectros de MAS-RMN de ^{27}Al das amostras derivadas de ZSM-5 (**Figura 30**), todos exibem uma linha de ressonância em 55 ± 5 ppm, correspondendo ao sinal das espécies de alumínio tetraédrico. Quase não se percebe nenhuma diferença entre os espectros das amostras sem e com tratamento térmico. Em ambos os casos, o sinal em 55 ± 5 ppm é acompanhado por outro sinal extremamente fraco em ~ 0 ppm relativo às espécies de Al octaédricas que se encontram fora da estrutura zeolítica, conhecidas como espécies de Al extra-rede ou espécies EFAL, além de uma banda lateral (*side band*) identificada no espectro (**Figura 30**) por um asterisco. Em algumas preparações de ZSM-5 descritas na literatura, os espectros de RMN de ^{27}Al têm demonstrado a presença de Al octaédrico, presumivelmente devido a espécies de óxido de Al amorfo ou Al que tenha sido hidrolisado fora da rede.⁹⁶⁻⁹⁷

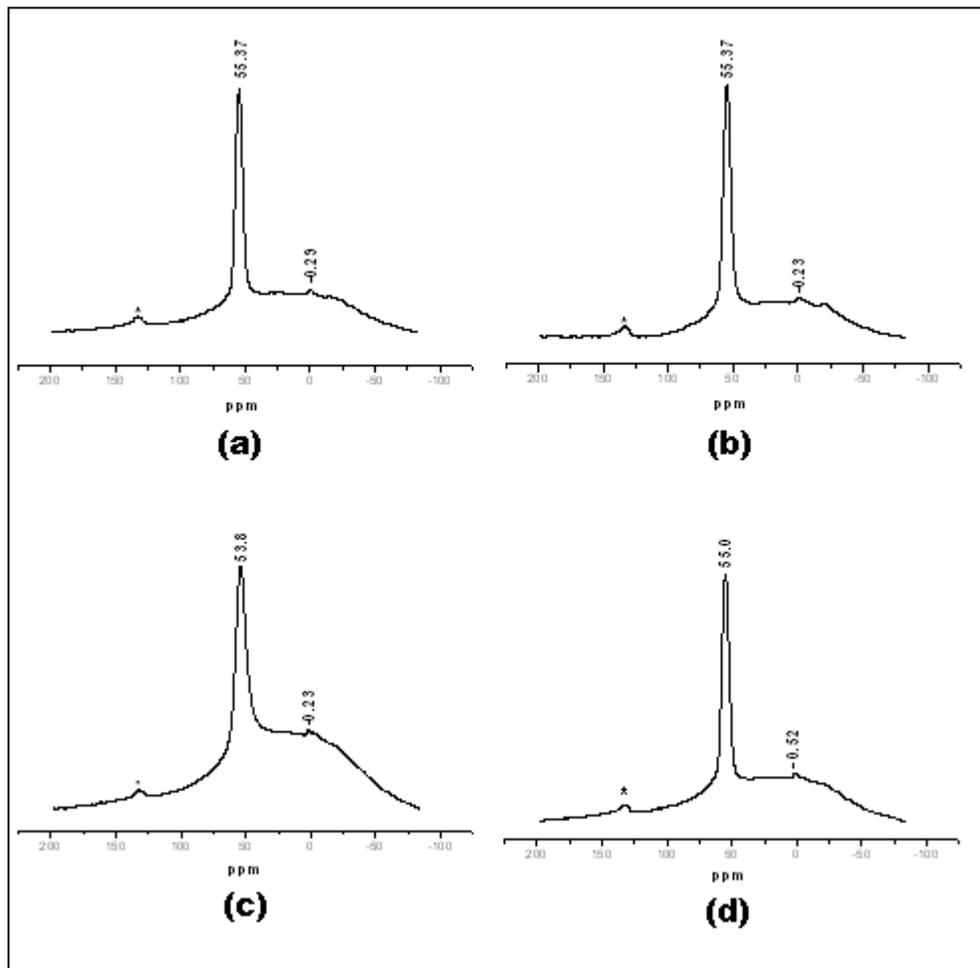


Figura 30. Espectros de MAS-RMN de ^{27}Al das amostras (a) Nb(2)HZSM-5, (b) Nb(5)HZSM-5, (c) Nb(13)HZSM-5 e (d) Nb(19)HZSM-5.

4.1.5. Espectroscopia no Infravermelho: FT-IR & DRIFTS

O espectro infravermelho de zeólitas exibe bandas bem definidas devido às vibrações das unidades secundárias de construção características de cada estrutura. Estas vibrações estruturais podem ser observadas na região espectral entre 300 e 1300 cm^{-1} , conhecida como “região do esqueleto”. Já as vibrações relacionadas ao estiramento Nb-O, geralmente são observadas na região de 600-950 cm^{-1} . As vibrações relacionadas aos grupos hidroxilas concentram-se na região de 3000-4000 cm^{-1} .

A **Figura 31** compara os espectros de FTIR para zeólita de partida (HZSM-5) e modificada com Nb (Nb(x)HZSM-5) representada por Nb(19)HZSM-5, nas formas não calcinada e calcinada a 450°C. Esses espectros são consistentes com as vibrações da região estrutural previamente descrita para os sistemas de zeólita HZSM-5. Isto é, as bandas que aparecem em torno de 798, 1103 e 1225 cm^{-1} são características de unidades tetraédricas de SiO_4 presentes na estrutura cristalina da zeólita ZSM-5; sendo que o aparecimento das bandas em 1225 e 547 cm^{-1} fornece informações sobre os diferentes tipos de zeólitas.¹ A vibração do estiramento assimétrico (externo) próximo a 1225 cm^{-1} é devido à presença de estruturas contendo quatro cadeias de anéis de cinco membros arranjados em torno de um eixo de dupla hélice, como é o caso da ZSM-5.⁹⁸ A banda de absorção por volta de 1103 cm^{-1} é atribuída à vibração do estiramento assimétrico interno da ligação Si-O-T. A absorção próximo a 798 cm^{-1} é assinalada ao estiramento simétrico das ligações externas entre tetraedros e aquela em torno de 547 cm^{-1} é classificada como uma vibração sensível à topologia da rede zeolítica, causada pelas ligações externas do duplo anel de cinco membros. E por último, as vibrações da ligação internas (T-O) aos tetraedros SiO_4 e AlO_4 , são observadas próximo a 454 cm^{-1} .^{1,5}

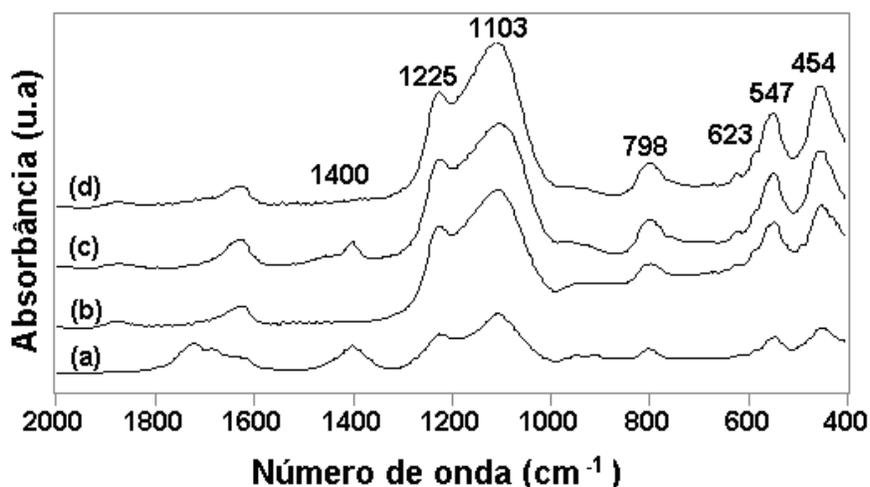


Figura 31. Espectro FTIR da região de 2000-400 cm^{-1} para as zeólitas: (a) Nb(19)NH₄ZSM-5, (b) Nb(19)-HZSM-5, (c) NH₄ZSM-5 e (d) HZSM-5.

Após o tratamento térmico (450°C), desaparecem as vibrações na região de 1400 cm^{-1} , que é originário do estiramento N-H presente nas zeólitas amoniacais, NH₄ZSM-5 e Nb(x)NH₄ZSM-5. A termos de comparação, foram exibidos na **Tabela 10** os dados de absorção de infravermelho na região de 1300-400 cm^{-1} para as amostras da zeólita ZSM-5, desde àquela na forma protônica (HZSM-5) tratada a 450°C, até às amostras modificadas com nióbio (Nb(x)HZSM-5), sob as mesmas condições.

Tabela 10. Número de onda de absorção (em cm^{-1}) médio no Infravermelho das zeólitas não calcinadas (NH₄ZSM-5 e Nb(x)NH₄ZSM-5) e calcinadas (HZSM-5 e Nb(x)HZSM-5), na região de 1300-400 cm^{-1} .

| Tipo de zeólita | $\nu(\text{cm}^{-1})$ | | | | | | Lig.T-O | Lig.Nb-O |
|----------------------------|-------------------------|---------|------------|-----------------------|---------|-----|---------|----------|
| | Estiramento assimétrico | | Duplo anel | Estiramento simétrico | | | | |
| | externo | interno | | externo | interno | | | |
| NH ₄ ZSM-5 | 1225 | 1104 | 547 | 799 | 623 | 456 | Ausente | |
| HZSM-5 ^a | 1225 | 1097 | 553 | 798 | 623 | 454 | Ausente | |
| HZSM-5 ^b | 1226 | 1103 | 547 | 802 | 623 | 455 | Ausente | |
| Nb(X)NH ₄ ZSM-5 | 1227 | 1101 | 547 | 805 | 624 | 451 | 948 | |
| Nb(X)HZSM-5 ^a | 1226 | 1106 | 548 | 800 | 624 | 454 | 948 | |
| Nb(X)HZSM-5 ^b | 1226 | 1103 | 547 | 799 | 624 | 454 | 948 | |

^a amostra calcinada a 450°C; ^b amostra calcinada a 550°C.

Analisando os espectros FTIR das amostras calcinadas (**Figuras 31 e 32**), observa-se a presença das diferentes bandas de absorção supracitadas, referentes às vibrações de rede das zeólitas ZSM-5. As amostras modificadas com nióbio: Nb(2)ZSM-5, Nb(5)ZSM-5, Nb(13)ZSM-5 e Nb(19)ZSM-5 mostraram bandas similares. A posição dessas bandas depende da composição do material preparado e, embora a zeólita comercial quando aquecida em temperatura de 450°C mostre apenas mudança mínima nas características de IV, a amostra impregnada parece se comportar diferente. A **Tabela 10** mostra que ocorre um deslocamento da banda de estiramento assimétrico (ν_{asym}) de uma média de 1104 cm^{-1} (zeólita comercial) para 1101 cm^{-1} (zeólita impregnada). Entretanto, para a banda de estiramento simétrico (ν_{sym}), sensível à estrutura, têm-se uma mudança no seu valor (799 para 805 cm^{-1}) para os sistemas Nb(x)HZSM-5. Segundo Lê Van Mao e colaboradores,⁹⁹ em espectros obtidos com resolução de 1 cm^{-1} , deve ter ocorrido algum rearranjo dentro da estrutura zeolítica nessa temperatura, isso porque essa banda reflete exatamente o estado da ligação externa do tetraedro na estrutura. Contudo, os espectros de IR obtidos no presente trabalho apresentam resolução de 4 cm^{-1} e, portanto, não refletem as considerações de Lê Van Mao.

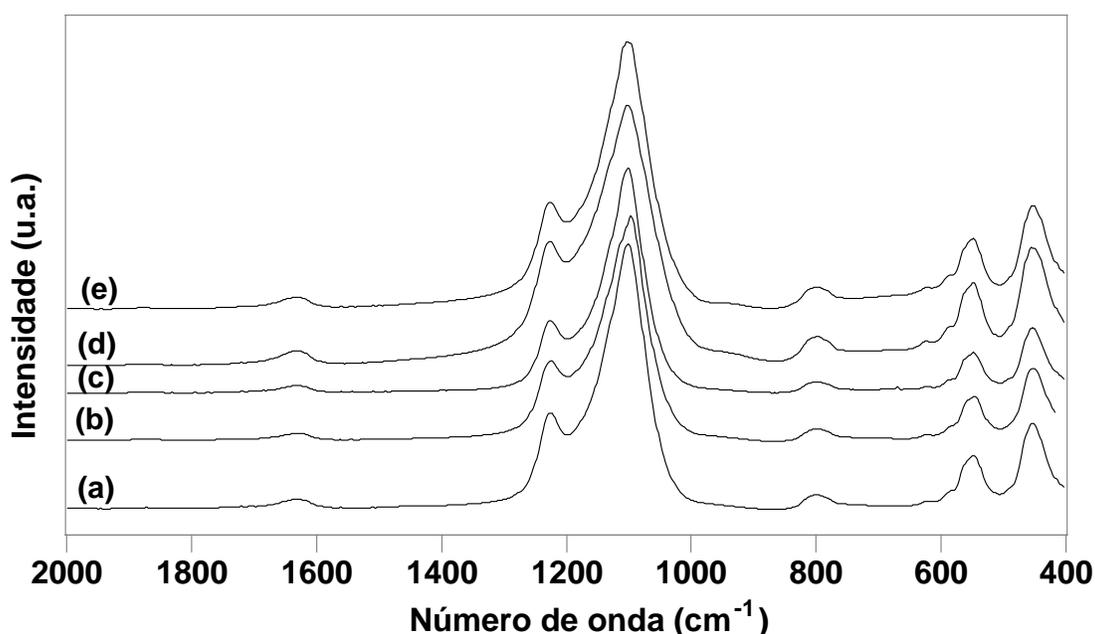


Figura 32. Espectro FTIR da região de 1400-400 cm^{-1} para zeólita (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 450°C/8h.

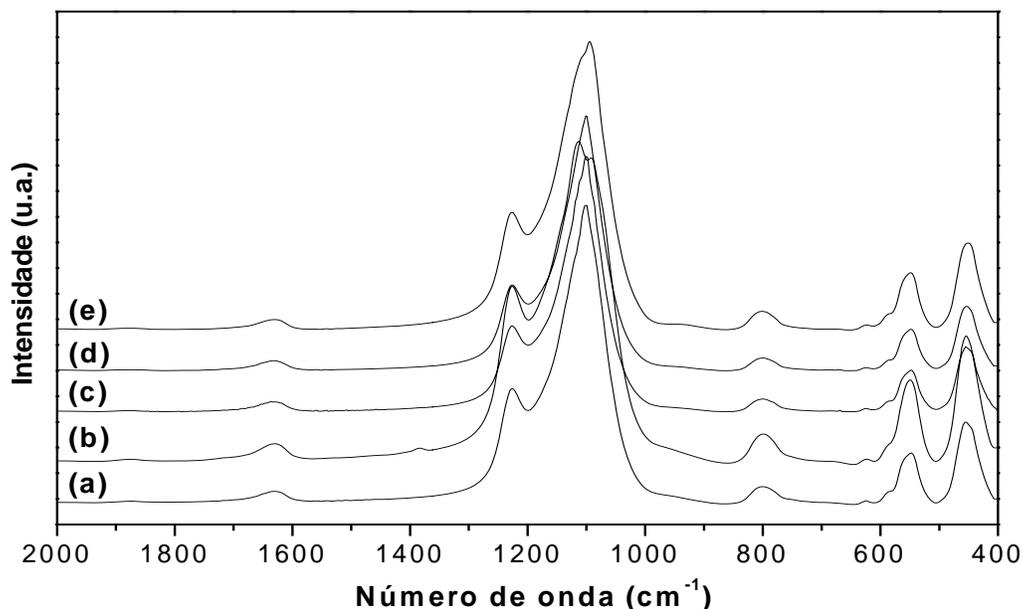


Figura 33. Espectro FTIR da região de 2000-400 cm^{-1} para zeólita (a) HZSM-5, (b)Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 550°C/2h .

Os espectros das amostras de Nb(x)HZSM-5 (**Figuras 32 e 33, Tabela 10**) parecem sugerir um ombro na região próxima a 949 cm^{-1} , que se mostra mais aparente nos espectro de Nb(13)ZSM-5 e Nb(19)HZSM-5. Esse ombro está presente como uma banda no espectro das amostras contendo Nb ainda não calcinadas (**Figura 34**). Os modos vibracionais em torno dessa frequência ($\nu = 949 \text{ cm}^{-1}$) podem ser resultado de várias contribuições,^{49,52} sendo geralmente aceita que a banda em $\approx 960 \text{ cm}^{-1}$ é devido ao modo vibracional Si-O perturbado pela presença de um íon metálico em uma posição vizinha. Essa banda em torno de 960 cm^{-1} é também usada como evidência da incorporação do metal dentro da estrutura (esqueleto silícico) da peneira molecular; interpretação essa também dada para silicalitas de Nb e Ta.^{90,100,101} Nesse sentido, se pode inferir a presença de unidades Si-O-Nb na rede zeolítica, particularmente na zeólita contendo maior concentração de Nb.

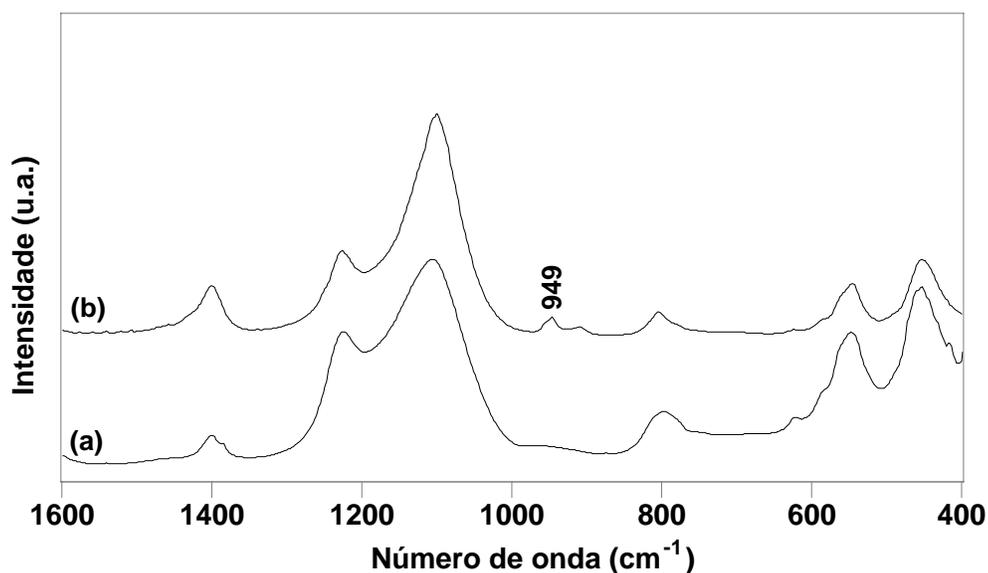


Figura 34. Espectro FTIR da região de 1600-400 cm^{-1} para zeólita (a) $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e (b) $\text{Nb(13)NH}_4\text{ZSM-5}$.

Os grupos hidroxilas das amostras analisadas pelo uso da técnica de espectroscopia no infravermelho por refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS) são avaliados nos espectros dos sólidos em estudo obtidos na temperatura de 450°C . A **Figura 35** mostra o espectro DRIFTS da zeólita comercial protônica (HZSM-5). Nele, são visualizadas duas bandas nítidas em 3732 e 3595 cm^{-1} e, duas outras mais discretas na região entre 3655 e 3683 cm^{-1} . A absorção em 3732 cm^{-1} é característica de hidroxilas de grupamentos silanóis (Si-OH) que se encontram isolados ou em posições terminais.^{23,102} Já a banda em 3595 cm^{-1} é atribuída a ligações em ponte de hidroxilas ácidas, Al-O(H)-Si, associadas aos sítios de Bronsted. As bandas próximas a 3683 e 3655 cm^{-1} podem estar relacionadas, possivelmente, à existência de material amorfo presente na região estrutural.^{23,103}

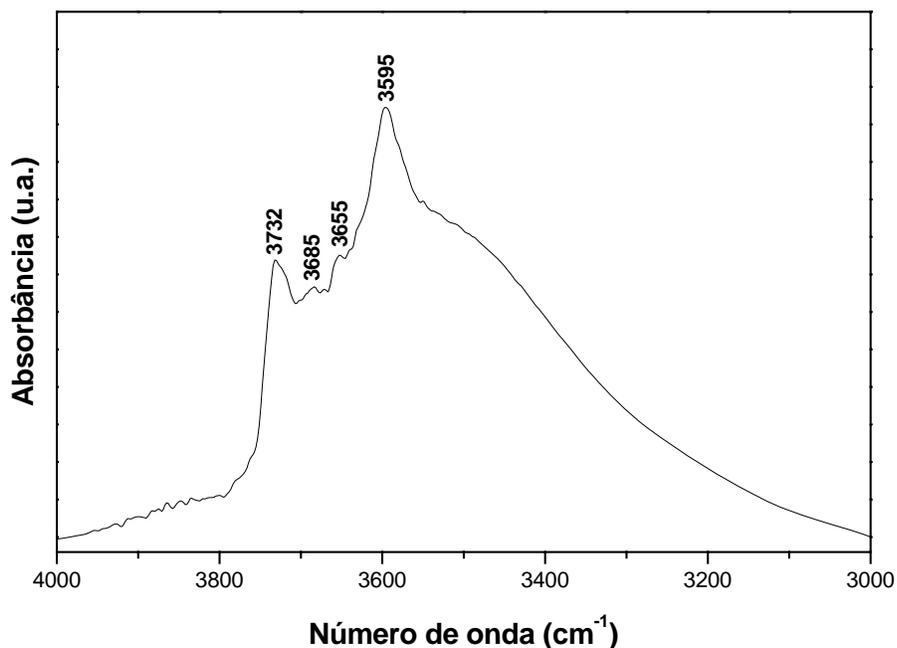


Figura 35. Espectros de DRIFTS da região de 4000-2800 cm⁻¹ para zeólita HZSM-5.

A **Figura 36** exibe os espectros DRIFTS das zeólitas na forma protônica. Examinando as amostras contendo nióbio, ocorre um consumo progressivo dos grupos OH provenientes das ligações Si-OH terminais ($\nu \approx 3722$ cm⁻¹). Na amostra com 19 % há maior visibilidade da diminuição dessa banda (destaque na **Figura 36**), inclusive daquela que corresponde aos sítios de Bronsted ($\nu \approx 3595$ cm⁻¹), enquanto que nas demais amostras é menos perceptível, indicando uma diminuição das espécies silanóis presentes na superfície do catalisador Nb(x)ZSM-5. Esse fato recomenda que existe uma interação entre o nióbio e o suporte, isto é, ocorre ligação Nb-O-Si, mediante a substituição dos átomos de hidrogênio das espécies Si-OH de Nb(x)ZSM-5.²³ Além disso, somente a partir da temperatura de 800°C é que o óxido de nióbio vai apresentar fracas bandas na região das hidroxilas, não sendo, portanto, um interferente na análise dos espectros das amostras contendo nióbio, analisadas no presente trabalho, a 450 °C.

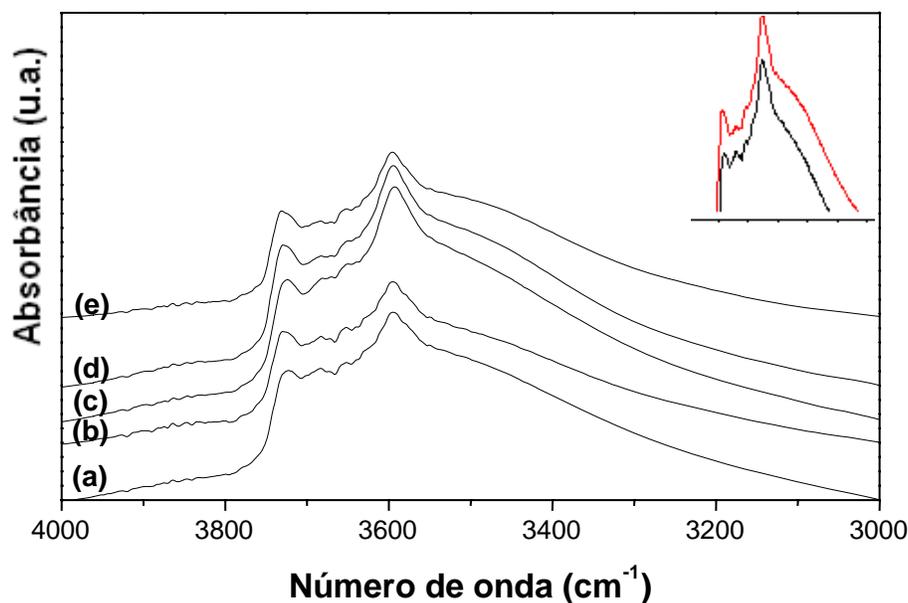


Figura 36. Espectros de DRIFTS da região de 4000-3000 cm^{-1} para as zeólita (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5, calcinadas a 450°C. Destaque para espectros de HZSM-5 (em vermelho) e Nb(19)HZSM-5 (em preto) no canto superior.

4.1.6. Espectroscopia FT-RAMAN

Enquanto os espectros de IR apresentam intensas absorções na região entre 1200-400 cm^{-1} , apenas bandas de baixa intensidade são observadas nos correspondentes espectros Raman. Essa técnica provê informações principalmente das propriedades vibracionais de superfície e da estrutura (“*bulk*”). Para tanto, foram colocadas na **Tabela 11**, as principais absorções observadas nos espectros Raman para sistemas contendo nióbio segundo a descrição de Wachs et al.^{47,104}

Tabela 11. Principais Freqüências de absorção (em cm^{-1}) nos espectros Raman de compostos de Nb.

| Atribuições Raman | ν (cm^{-1}) |
|--|----------------------------|
| Ligação terminal Nb=O | 850-1000 |
| NbO ₄ * (baixa cobertura da superfície) | 980-990 |
| NbO ₅ * (cobertura intermediaria da superfície) | 930-950 |
| NbO ₆ * (alta cobertura da superfície) | 630-650 |
| Estiramento Nb-O | 500-700 |

* espécies nióbia em óxidos suportados.

A ligação do tipo Nb=O está presente nas estruturas de octaedros altamente distorcidos, NbO₆. Já a ligação Nb-O pertence a estruturas de octaedros ligeiramente distorcidos, NbO₆, estando também presente em espécies NbO₇ e NbO₈.¹⁰⁴ Por outro lado, o espectro do sistema microporoso de silicato de nióbio (AM-11) desenvolvido por Rocha et al.,¹⁰⁵ exibe uma forte banda em 687 cm⁻¹ e várias outras, bem mais fracas, na faixa entre 100-300 cm⁻¹, similar ao comportamento exibido pelo análogo sintético do mineral *nenadkevichite* (silicato de titânio e nióbio), o qual apresenta duas bandas em 668 e 226 cm⁻¹. Em ambos os sistemas, as bandas estão associadas ao octaedro NbO₆.^{47,105}

A **Figura 37** mostra os espectros Raman das amostras de HZSM-5, Nb(2)HZSM-5, Nb(5)HZSM-5, Nb(13)HZSM-5 e Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 450°C, bem como um espectro do próprio óxido de nióbio calcinado na mesma temperatura das amostras. Este exibe uma forte banda na região de 500-700 cm⁻¹ e um ombro alargado entre 850 e 1000 cm⁻¹, ambos previamente referidos na **Tabela 11**.

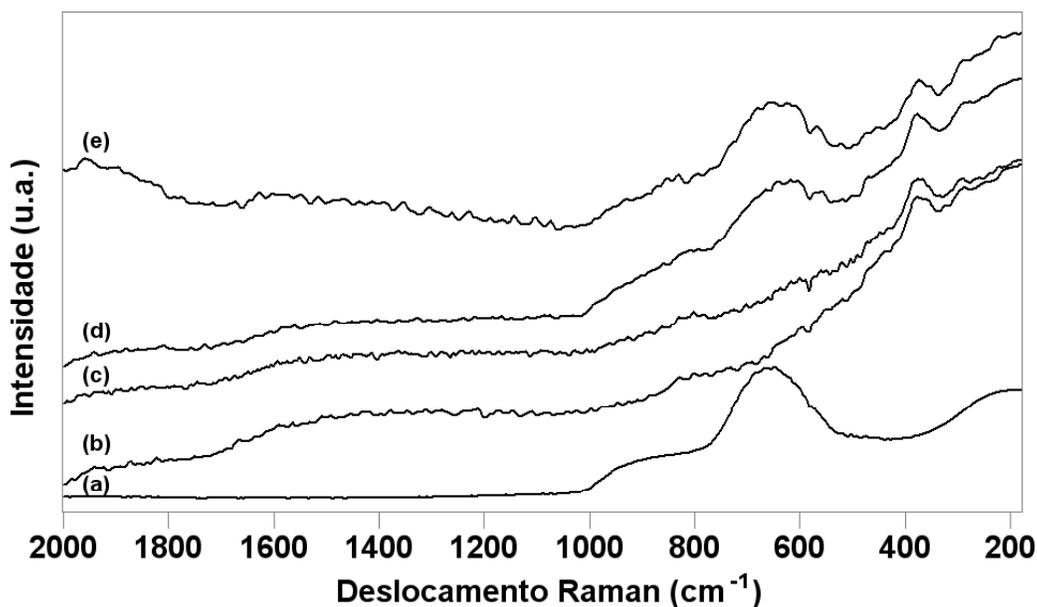


Figura 37. Espectros de FT-Raman de (a) Nb₂O₅, (b) Nb(2)HZSM-5 (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinados a 450°C.

Também se observou (**Figura 37**) que, quase exclusivamente nos sistemas contendo 13 % (Nb(13)HZSM-5) e 19 % (Nb(19)HZSM-5) de Nb₂O₅, essas bandas Raman estão presentes, ainda que com menor intensidade. E por analogia com o espectro

do óxido, essas absorções estão relacionadas às fases de Nb_2O_5 , através das ligações $\text{Nb}=\text{O}$ e $\text{Nb}-\text{O}$, que se formam na superfície dos sistemas suportados. Desta forma, com o aumento do teor de nióbio impregnado na zeólita, esta se aproxima da estrutura do Nb_2O_5 mássico, indicando um excesso de cobertura da monocamada no suporte.⁵⁵

Ao contrário do que ocorre com o espectro do pentóxido de nióbio, nos espectros das zeólitas modificadas com nióbio aparece uma banda de intensidade intermediária ($\nu \approx 380 \text{ cm}^{-1}$) e outra mais fraca em 294 cm^{-1} . Ambas encontradas no espectro Raman da niobiossilicalita (NbS-1)⁴⁹ e bastante discutidas em zeólitas, inclusive assinalada, no caso específico da ZSM-5, à presença de anéis de cinco membros na sua estrutura. Assim como as vibrações na faixa de $800\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$, relacionadas ao estiramento simétrico de Si-O .¹⁰⁶

Quando as amostras são ativadas a 550°C , o espectro Raman (**Figura 38**) mostra bandas similares àquelas encontradas para a ativação em 450°C , sendo que as intensidades são ligeiramente diferentes. Além disso, os espectros das amostras Nb(13)HZSM-5 e Nb(19)HZSM-5 reforçam a formação de um excesso de monocamada na superfície da zeólita ZSM-5, anteriormente discutida.

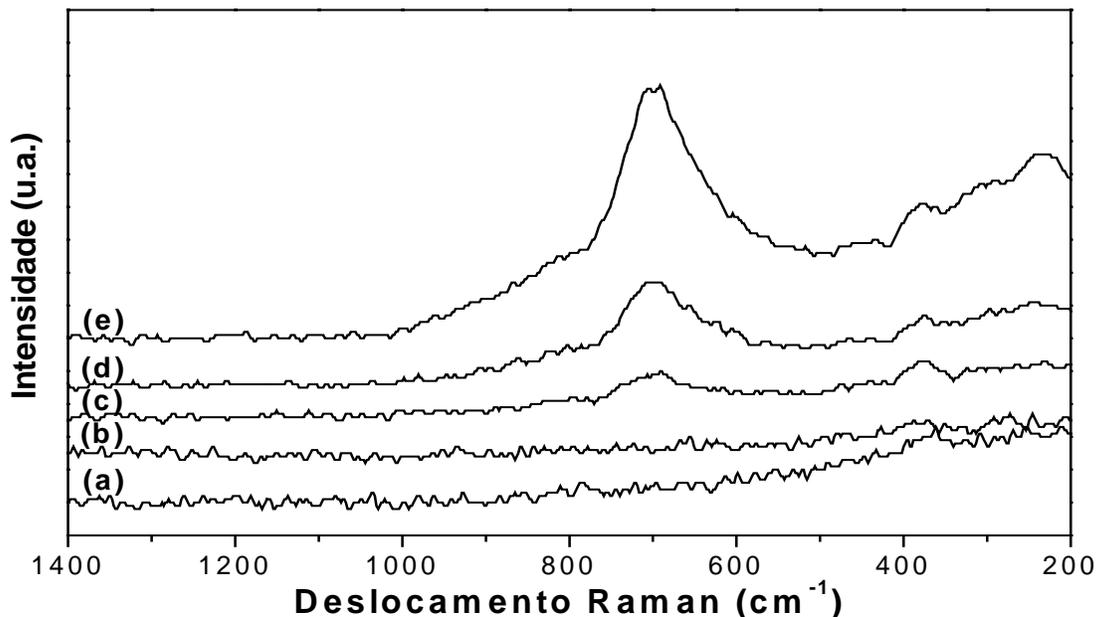


Figura 38. Espectros de FT-Raman da zeólita (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 , (c) Nb(5)HZSM-5 , (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 , calcinadas a 550°C .

4.1.7. Caracterização dos Sítios Ácidos

Para a caracterização dos sítios ácidos dos sólidos, foi realizado o método de pré-adsorção de piridina em fase gasosa. Esse experimento foi realizado numa faixa de aquecimento de 25 - 300°C. As amostras foram secas *in situ*, por aquecimento a 300°C sob fluxo de N₂ por uma hora e em seguida resfriadas até 100°C. Nessa temperatura foram expostas à piridina (pela passagem do gás) para adsorção desta no sólido, sendo mantidas nessa temperatura por duas horas para remoção da piridina fisicamente adsorvida. Ao final dos experimentos, as amostras foram analisadas por TG/DTG e FTIR.

A fim de se determinar o número total (n) de sítios ácidos das zeólitas, foram normalizados para 1 g os dados obtidos das curvas TG/DTG, sendo feitas subtrações devidas de todas as amostras, antes e após a adsorção da base.⁷⁷ A curva DTA apresentou dois fenômenos associados a este processo; um endotérmico na faixa de 130°C – 318°C e outro, exotérmico, entre 420 e 735°C, sendo, aceitável o número de dois picos relacionados aos sítios ácidos. As curvas de TG e DTG mostraram a perda de massa devido a dessorção química, sendo considerada como piridina quimicamente adsorvida, apenas as moléculas dessorvidas em temperaturas superiores a 300°C,¹⁰⁷ conforme sugerido nas curvas TG/DTA das amostras. Esses picos foram associados a sítios de força mais fraca (n_1) e mais forte (n_2), e seus valores estão descritos na **Tabela 12**.

Tabela 12. Número de sítios ácidos calculados por TG/DTG.

| Amostra | calcinação | n_1 (120-400°C) | n_2 (400-800°C) | n_T (mmol g ⁻¹) ^a | n_T (mmol g ⁻¹) ^b |
|--------------|------------|-------------------|-------------------|--|--|
| HZSM-5 | 450°C / 8h | 0,02 | 0,44 | 0,46 | 0,46 |
| Nb(2)HZSM-5 | | 0,23 | 0,19 | 0,42 | 0,41 |
| Nb(5)HZSM-5 | | 0,07 | 0,35 | 0,43 | 0,36 |
| Nb(13)HZSM-5 | | 0,06 | 0,34 | 0,40 | 0,36 |
| Nb(19)HZSM-5 | | 0,06 | 0,31 | 0,38 | 0,35 |
| | | | | | |
| HZSM-5 | 550°C / 2h | 0,03 | 0,41 | 0,45 | 0,42 |
| Nb(2)HZSM-5 | | 0,10 | 0,37 | 0,57 | 0,67 |
| Nb(5)HZSM-5 | | 0,08 | 0,37 | 0,45 | 0,41 |
| Nb(13)HZSM-5 | | 0,04 | 0,35 | 0,40 | 0,38 |
| Nb(19)HZSM-5 | | 0,06 | 0,32 | 0,39 | 0,36 |
| | | | | | |
| HZSM-5 | 550°C / 8h | 0,02 | 0,38 | 0,40 | 0,39 |
| Nb(19)HZSM-5 | | 0,01 | 0,29 | 0,30 | 0,32 |

^a Piridina desorvida de 120-800°C; ^b Piridina desorvida de 300-800°C; $n_T = n_1 + n_2$.

Conforme a **Tabela 12**, a zeólita HZSM-5 apresentou o maior número de sítios (0,46 mmol g⁻¹) quando as amostras foram tratadas a 450°C /8h, indicando que a interação da piridina com seus sítios é a mais forte. Nas amostras com Nb, observou-se uma redução do número de sítios com o aumento do teor de Nb₂O₅ na zeólita, chegando a 0,38 mmol g⁻¹ para a amostra Nb(19)HZSM-5. Isto pode estar relacionado a interação desses sítios com o óxido formado. Os espectros de FTIR (**Figura 39**) mostraram quatro bandas na região da piridina, de 1624 – 1440 cm⁻¹. Drago e colaboradores³⁹ observaram as mesmas bandas na região entre 1624 – 1450 cm⁻¹ após experimentos calorimétricos com uma zeólita do tipo ZSM-5. Esses pesquisadores analisaram pelo método Cal-Ad a zeólita HZSM-5 (tratada a 450°C/24h sob vácuo) utilizando diversas bases. Quando essa amostra foi titulada com piridina, foram assinalados dois sítios, sendo um de Brønsted (ion piridínio em 1543 e 1491 cm⁻¹) e o outro de ligação de hidrogênio (aduto de piridina em 1624 cm⁻¹). Comportamento similar foi verificado com as amostras de HZSM-5 contendo Nb nos experimentos em fase gasosa, onde os sítios da amostra acessíveis à molécula de piridina correspondem a sítios de Brønsted (1543 e 1491 cm⁻¹) e de ligação hidrogênio (1624 e 1444 cm⁻¹), respectivamente.

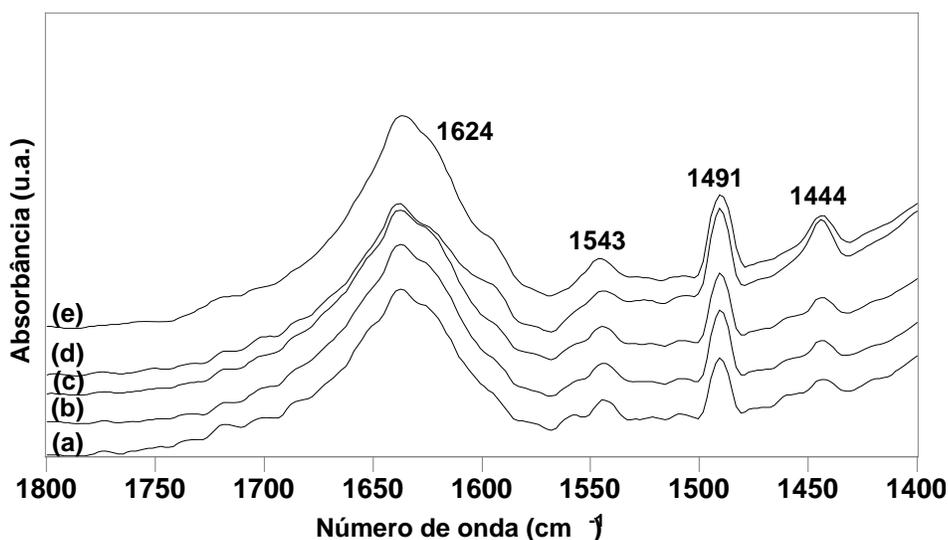


Figura 39. Espectros FTIR após adsorção de piridina gasosa dos catalisadores: (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(15)HZSM-5 e (e) Nb(25)HZSM-5 calcinados a 450°C/8h

Na realidade, em vista da discussão das posições das bandas no espectro FTIR se situarem numa região mais ampliada ($1624 - 1440 \text{ cm}^{-1}$) do que a apresentada ($1624 - 1450 \text{ cm}^{-1}$) no estudo de Drago e colaboradores, pode-se observar que além das três bandas relatadas nesse estudo, foi também identificada a pequena banda em 1444 cm^{-1} . Esta poderia estar relacionada à acidez de Lewis. No entanto, diversos estudos de acidez em zeólitas identificaram que a posição da banda relativa ao sítio ácido de Lewis aparece normalmente em $\approx 1451 \text{ cm}^{-1}$ (zeólitas mordenita e β)¹⁰⁸ ou em 1465 cm^{-1} (zeólita HZSM-5)⁹⁷ no espectro FTIR após adsorção de piridina. Já as bandas associadas a sítios de ligação de hidrogênio, aparecem em comprimentos de onda menores, como é o caso da sílica gel.³⁸ Embora Woolery e colaboradores⁹⁷ tenham observada a existência de sítios de Lewis na amostra protônica de ZSM-5, confirmada pela banda em 1465 cm^{-1} após o monitoramento da adsorção de piridina por FTIR, eles publicaram que esses sítios não são aceitos como sendo inerentes da estrutura ZSM-5, isto é, necessariamente não estão presentes em todas as preparações de ZSM-5, contudo existe a possibilidade de serem gerados por hidrólise de alguma ligação Al-O no decorrer do procedimento de calcinação.

Dessa forma, a banda em $\approx 1443 \text{ cm}^{-1}$ nos espectros FTIR das amostras de HZSM-5 pura e dela contendo Nb, também foi assinalada como sítio de ligação de

hidrogênio, confirmando a banda em 1624 cm^{-1} já citada para o mesmo sítio, a qual foi destacada como um ombro nesses espectros, possivelmente devido à presença de água na estrutura. Isto sugere que nem todos os sítios de Al em posições tetraédricas são candidatos a sítios de Brønsted e centros catalíticos.¹⁰⁹ Na apreciação de Drago e colaboradores, a maior parte dos sítios de Al tetraédricos de uma zeólita ZSM-5 protônica faziam ligação de hidrogênio com a molécula de piridina, sendo até mesmo sugerido que esses sítios têm o seu papel na reatividade da zeólita, fornecendo um suprimento em prol da reação nos sítios de Brønsted.³⁹

Outrossim, nas amostras de HZSM-5 pura e dela contendo Nb, o fato do primeiro pico ($\approx 120 - 400^\circ\text{C}$) ser associado a um fenômeno endotérmico, contribui para a evidência de sítios de ligação de hidrogênio, devidamente caracterizados na curva DTG pela faixa de temperatura de dessorção física de piridina. De fato, espectros FTIR (**Figura 40**) após o experimento de adsorção de piridina líquida mostraram bandas características da acidez de ligação de hidrogênio e Brønsted com as mesmas frequências encontradas para os experimentos de adsorção em fase gasosa: 1624 e 1443 cm^{-1} ; 1543 e 1489 cm^{-1} , respectivamente, além da grande semelhança entre as curvas TG/DTG.

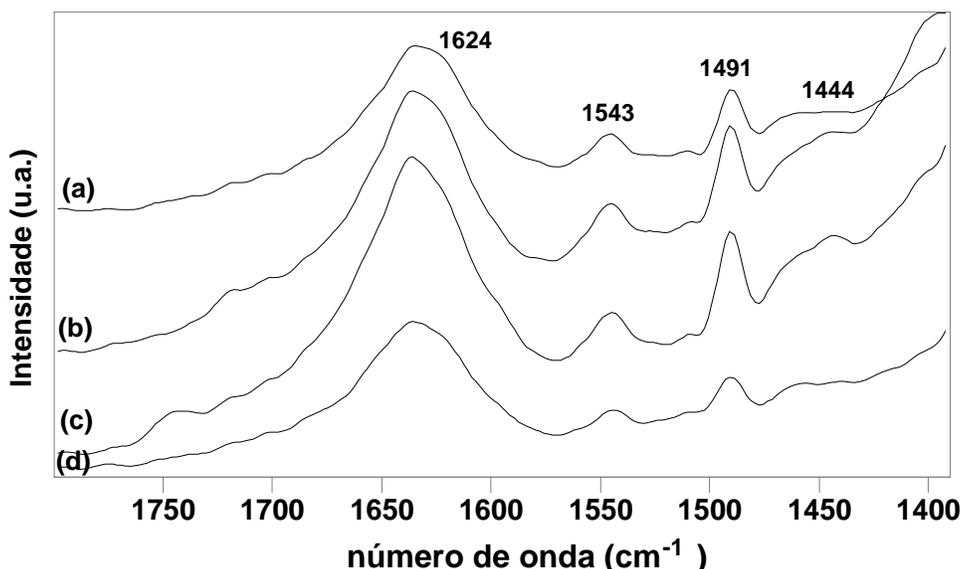


Figura 40. Espectros FTIR após adsorção de piridina líquida dos catalisadores: (a) HZSM-5, (b) Nb(5)HZSM-5, (c) Nb(13)HZSM-5 e (d) Nb(19)HZSM-5 calcinados a $450^\circ\text{C}/8\text{h}$

De um modo geral, as amostras Nb(x)HZSM-5 ativadas a 550 °C/2h têm seu caráter ácido aumentado, com destaque para aquela contendo 2% de Nb₂O₅, que exibiu um número de sítios ácidos superior até mesmo que a zeólita de partida quando calcinada a 450 °C/8h, embora já tenha sido mencionado (**Tabela 12**) que a calcinação desses materiais na temperatura de 450°C, não seja suficiente para eliminação completa de resíduos da espécie oxalato adsorvido na estrutura zeolítica. Dessa forma, foram identificados nos espectros FTIR (**Figura 41**) os mesmos sítios ácidos (de Brønsted e de ligação de hidrogênio) em ambas as condições de tratamento (450°C/8h e 550°C /2h) das amostras.

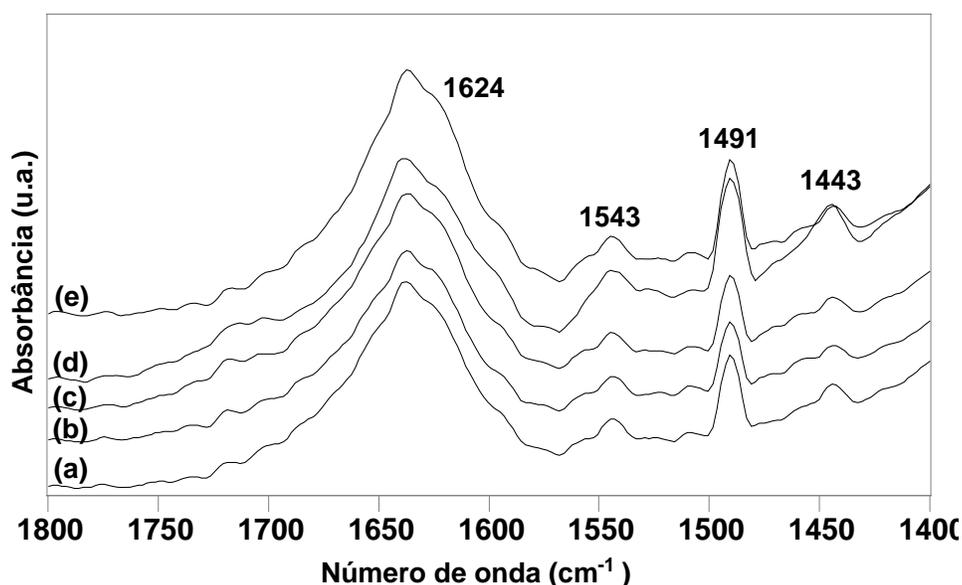


Figura 41. Espectros FTIR após adsorção de piridina gasosa dos catalisadores: (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinados a 550°C/2h.

Nas amostras tratadas a 550°C por um período de 8h (**Tabela 12**), verificou-se uma queda no número de sítios, tanto para a amostra de partida quanto para aquela contendo 19 % de Nb₂O₅. Isto pode está associado ao maior tempo de exposição da amostra nessa temperatura (8h ao invés de 2h), causando, provavelmente, efeitos de desidroxilação e/ou desaluminização na matriz zeolítica. As amostras tratadas a 450°C/8h, 550°C/2h e 550°C/8h (**Figuras 42 a 44**), apresentaram um comportamento similar dentre as condições de calcinação, com a ressalva de que a segunda dessorção

para as amostras Nb(x)HZSM-5 exibe máximo em temperaturas inferiores às apresentadas para a zeólita de referência (HZSM-5), indicando uma menor estabilidade do íon piridínio (força do sítio) nesse caso, e revelando ter ocorrido uma diminuição dos sítios mais fortes.

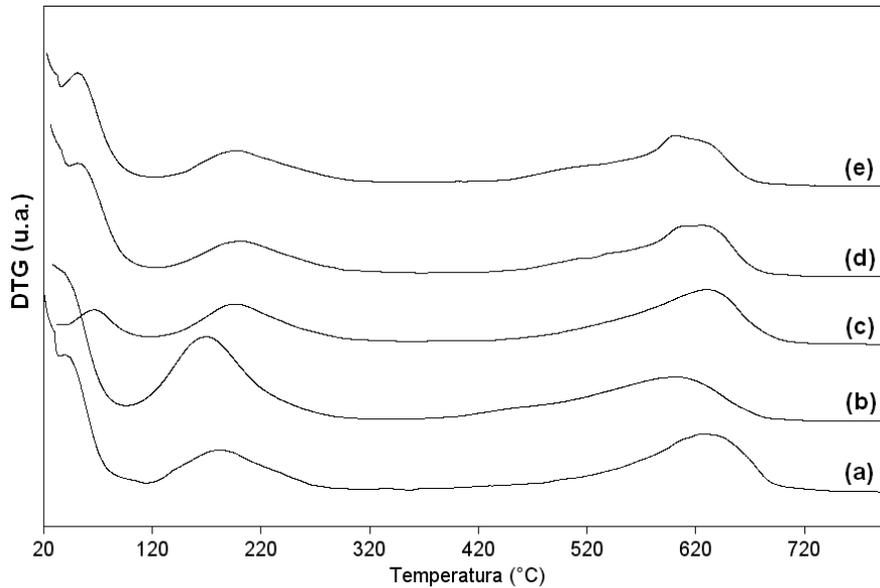


Figura 42. Curvas DTG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 450°C/8h.

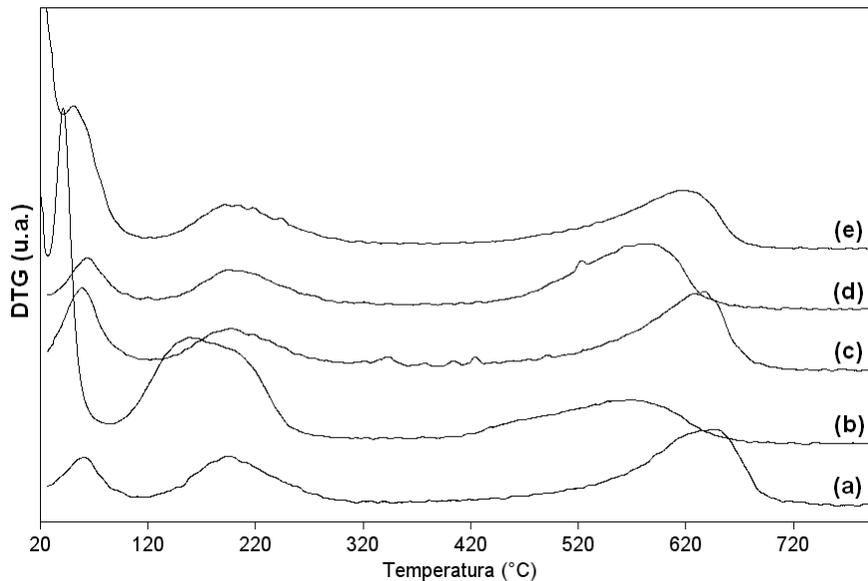


Figura 43. Curvas DTG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(13)HZSM-5 e (e) Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 550°C/2h.

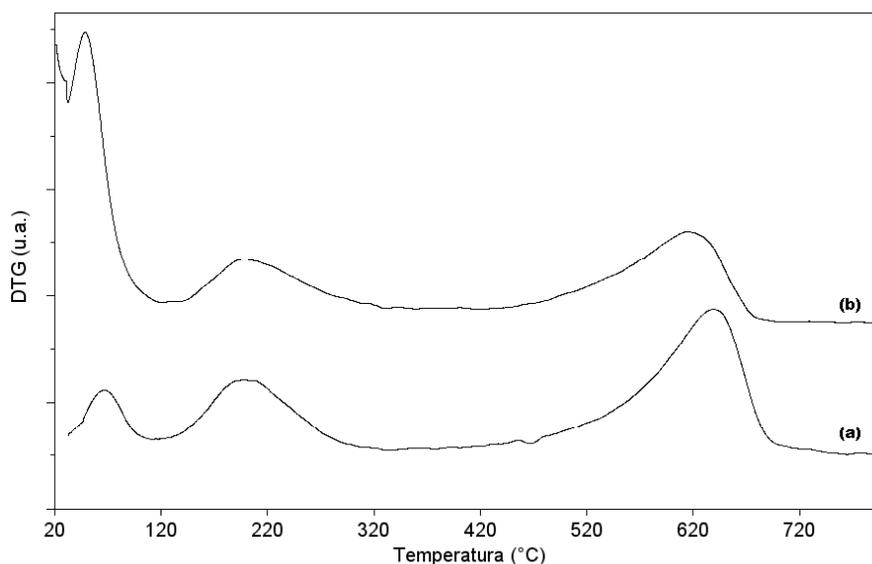


Figura 44. Curvas DTG das amostras (a) HZSM-5 e (b) Nb(19)HZSM-5 calcinadas a 550°C/8h.

Desta forma, a calcinação das zeólitas a 450°C/8h e 550°C/2h mostraram ser um bom método para ativar o material. Já a calcinação a 550°C/8h promove uma perda considerável de acidez. Ademais, os resultados da **Tabela 12** apontam que a adição de até 13% de Nb₂O₅ corrobora com a estabilidade da estrutura nas temperaturas de 450°C/8h e 550°C/2h, sem perdas significantes de acidez.

Não obstante dois sítios tenham sido distinguidos por TG/DTA nas amostras em estudo, a quantidade desses sítios está diferente dos valores reportados no estudo por Cal-Ad, o qual comprova uma concentração de 0,53 mmol (n_1) de sítios fracos de ligação de hidrogênio ($-\Delta H = 8,6 \pm 3,8$ kcal/mol) somados a 0,0415 mmol (n_2) de sítios fortes de Bronsted ($-\Delta H = 42,1 \pm 0,8$ kcal/mol). Vê-se o oposto com relação aos dados obtidos na **Tabela 12**: $n_1 < n_2$. Essa diferença pode estar relacionada à temperatura de adsorção dos diferentes experimentos. Enquanto os experimentos de adsorção e calorimetria de piridina líquida foram realizados à temperatura ambiente, a adsorção em fase gasosa foi à 100°C. Aurok e Datka,¹⁰⁷ realizando experimentos de microcalorimetria de piridina em zeólita mordenita, verificaram que em temperaturas mais altas que a ambiente, a molécula de piridina reage com os sítios disponíveis desse sólido independente da força destes. Isso leva a concluir que a análise térmica por dessorção induz a valores super-estimados do

número de sítios mais fortes. Esse dado pode ser confrontado com o estudo de Drago (método Cal-Ad),³⁹ que comprovou que no caso de uma zeólita ZSM-5 protônica com razão molar Si/Al = 36, a maior parte dos sítios de Al tetraédricos fazia ligação de hidrogênio com a molécula piridina, embora as zeólitas aqui preparadas possuam uma menor razão Si/Al ($\approx 22,5$). Ademais, Corma¹⁵ considerou também a forte basicidade da piridina que faz com que esta adsorva fortemente, sem especificidade alguma, adsorvendo até mesmo os sítios ácidos fracos.

De acordo com os dados obtidos por análise elementar, foi determinada também a densidade de Al da rede, isto é, o conteúdo de átomos de Al disponíveis para adsorção de piridina. No caso da HZSM-5 é 0,6592 mmol/g de átomos de Al. Conquanto o número total de sítios calculados por termogravimetria ($\approx 0,46$ mmol/g, **Tabela 12**) é menor que esse valor (0,6592 mmol/g), isto sugere que nem todos os sítios de Al são acessíveis à molécula de piridina ou mesmo capazes de gerarem sítios de Brønsted.^{39,109} No entanto, percebe-se que o procedimento de calcinação influencia a acidez da zeólita HZSM-5. Por exemplo, em menor temperatura de calcinação (450°C), a razão de piridina adsorvida por átomos de Al da rede foi de 0,6978, caindo para 0,6068 quando ativada a 550°C por um período de 8h. E a maior queda ocorre com a zeólita Nb(19)HZSM-5 (0,4551) utilizando essas mesmas condições de ativação, indicando, provavelmente, que o acesso aos sítios ácidos podem estar sendo bloqueados por espécies de Nb₂O₅ presentes na zeólita, embora se tenha evidência de que a presença de uma molécula de adsorbato (piridina) em um sítio ácido possa vir também a obstruir a adsorção num sítio vizinho.³⁴

Portanto, pode-se concluir que os sítios de Brønsted observados em baixa temperatura (450°C) vão sendo perdidos quando ativados a 550°C. Essa tendência pode ser confirmada pelos resultados dos cálculos de dessorção química a partir de 300°C analisados na última coluna da **Tabela 12**. Isso está em concordância com os resultados descritos por Drago,³⁹ onde a densidade de sítios ácidos ativos em HZSM-5 é menor que a densidade de Al da rede e pode ser confirmado pelas curvas de adsorção de piridina em fase líquida (**Figura 45**).

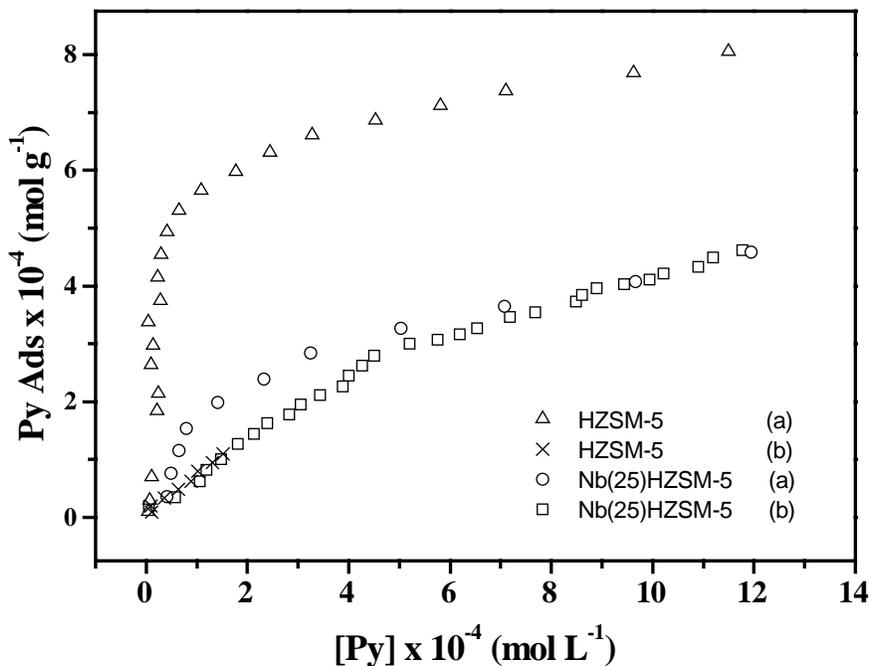


Figura 45. Curva de adsorção para as mostras de HZSM-5 e Nb(19)HZSM-5 calcinadas a (a) 450°C/8h e (b) 550°C/8h.

4.1.8. Testes Catalíticos

a) Dessulfurização

Processos catalíticos de dessulfurização têm sido bastante utilizados para o controle da emissão de gases poluentes de veículos automotivos, especialmente dos compostos orgânicos derivados de enxofre. A gasolina comercial contém uma grande quantidade de compostos sulfurados, assim que, inicialmente, os catalisadores Nb(x)HZSM-5 foram testados como adsorventes em contato com uma gasolina fornecida pela Global Combustíveis (Brasília-DF). A gasolina utilizada nos testes preliminares de dessulfurização apresentou concentração de 1119 ppm de S (em massa). Após o processo de dessulfurização, fez-se a leitura da concentração de enxofre (em tiofeno) por fluorescência de raios X (FRX) na gasolina. Os dados de adsorção dos catalisadores calcinados a 450°C/8h, sob as condições de 0,10 g:10 mL de adsorvente/gasolina comercial a 80 °C são representados graficamente na **Figura 46** e sumarizados na

Tabela 13. O cálculo do teor de S removido foi realizado com base na quantidade de S presente após a dessulfurização.

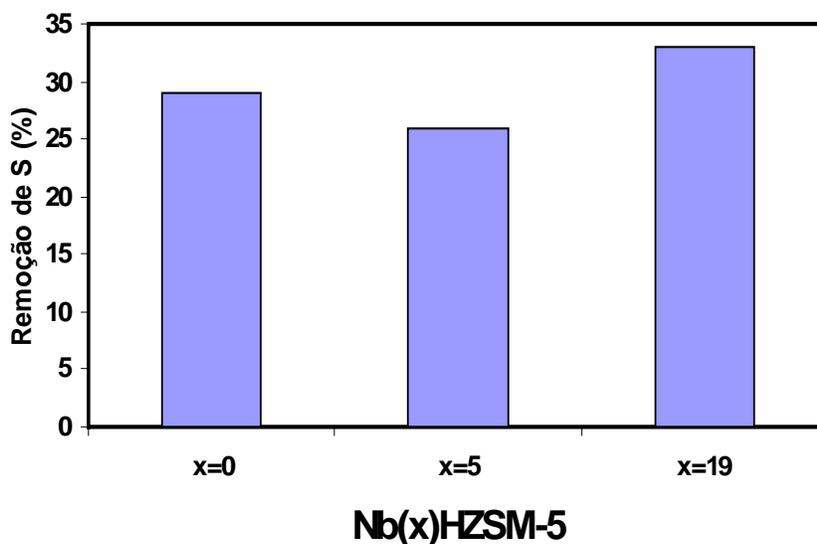


Figura 46. Gráfico da variação da quantidade de S (%) removida por Nb(x)HZSM-5 calcinado a 450°C/8h.

Tabela 13. Análise química por FRX da concentração de S na gasolina.

| Amostra | ICP-AES | FRX de S (em massa) | |
|--------------|---------|--|------------------|
| | Nb (%) | Teor de S (em ppm) na gasolina tratada | Remoção de S (%) |
| HZSM-5 | 0 | 791 | 29 |
| Nb(5)HZSM5 | 3,4 | 828 | 26 |
| Nb(19)HZSM-5 | 13,3 | 751 | 33 |

Nota. Adsorvente = 0,10 g; gasolina = 10 mL; concentração de S = 1119 ppm; Temperatura = 80 °C; tempo de contato = 4 h.

As análises de fluorescência de raios X sugerem a adsorção dos compostos de enxofre sobre os catalisadores testados, sendo que aquele que mostrou maior interação foi Nb(19)HZSM-5, que contém a maior quantidade de Nb (13,3%), embora os valores das concentrações de S na gasolina tratada estejam ainda elevados. Contudo, esse resultado de adsorção dos compostos de S na gasolina comercial foi animador para realização de novos testes, com especial ênfase à seletividade em compostos sulfurados aromáticos.

Assim, partindo da premissa de que um combustível sintético é bem mais fácil de dessulfurizar do que o combustível real, que compreende um grande número de compostos (ex., diesel contém >150 compostos)⁶⁵ foi preparada uma solução modelo para medir a capacidade de adsorção de compostos de S sobre as zeólitas em estudo. O composto orgânico de enxofre utilizado corresponde ao tiofeno e o meio, *n*-octano. Os resultados de adsorção pelas diferentes zeólitas calcinadas a 450°C/8h, sob as condições de 0,10 g:10 mL de adsorvente/solução modelo a 80 °C são representados graficamente na **Figura 47** e sumarizados na **Tabela 14**.

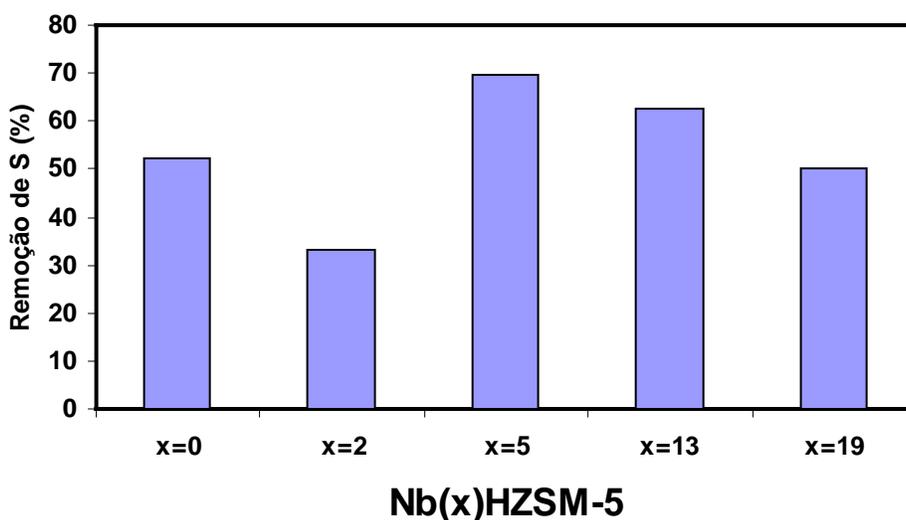


Figura 47. Gráfico da variação da quantidade de S (%) removida da zeólita Nb(x)HZSM-5 calcinado a 450°C/8h.

Tabela 14. Análise química por FRX da concentração de enxofre (S) na solução.

| Amostra | ICP-AES | FRX de S (em massa) | |
|--------------|---------|----------------------------------|------------------|
| | Nb (%) | Teor de S (em ppm) na solução | Remoção de S (%) |
| HZSM-5 | 0 | 578 | 52,1 |
| Nb(2)HZSM5 | 1,4 | 806 | 33,3 |
| Nb(5)HZSM5 | 3,4 | 366 | 69,7 |
| Nb(13)HZSM5 | 9,1 | 450 | 62,7 |
| Nb(19)HZSM-5 | 13,3 | 603 | 50,1 |

Nota. Adsorvente = 0,10 g; solução modelo = 10 mL; concentração de S = 1208 ppm; Temperatura = 80 °C; tempo de contato = 4 h.

As medidas de FRX revelaram que a adsorção de enxofre aumenta na seguinte ordem: Nb(2)HZSM-5 < Nb(19)HZSM-5 < HZSM-5 < Nb(13)HZSM-5 < Nb(5)HZSM-5. HZSM-5, que é o adsorvente de partida, e Nb(19)HZSM-5 propõe adsorção semelhante. As zeólitas impregnadas com 5 e 13 % de Nb₂O₅ indicaram melhores propriedades adsorvitivas (de adsorção). Isto sugere que a presença do óxido na zeólita exerce um papel importante na adsorção do tiofeno em meio orgânico. Por outro lado, o valor de adsorção mais baixo exibido para Nb(2)HZSM-5 pode ser explicado pelo menor conteúdo de Nb, sugerindo, portanto, que o tiofeno parece ser dependente da carga de Nb presente na zeólita.

Yang e colaboradores^{65,110} propõem que a interação de compostos tiofênicos com metais de transição dentro das zeólitas ocorre através da complexação- π dos anéis heterocíclicos do tiofeno, o mesmo ocorrendo quando da interação com os grupos hidroxilas¹¹¹ isto é, nesse caso, os elétrons π conjugados do anel heterocíclico da espécie tiofênica são, inicialmente, ligados ao próton da zeólita.

Para a zeólita HZSM-5 protônica, o tiofeno deve primeiramente adsorver sobre as hidroxilas por interação eletrofílica e assim sofrer a abertura do anel. As espécies decompostas podem então ser aderidas na zeólita. Com Nb(x)HZSM-5, devido à presença de elétrons π do metal, o composto de S pode também interagir via complexação π .¹¹² No caso de Nb(5)HZSM-5, a doação ρ - π aumenta essa interação, provavelmente, devido a uma melhor dispersão da fase do óxido, de acordo com dados estruturais de DRX e espectroscopia FT-Raman, corroborando, dessa forma, para uma melhor atividade catalítica. A partir de 13% de Nb₂O₅, tende a enfraquecer a remoção de S, visto que nessa impregnação, a monocamada do óxido já foi atingida, promovendo possivelmente uma limitação estérica para a interação do tiofeno com os sítios mais ácidos do sólido devido ao crescimento de cristais de maior tamanho na superfície do suporte zeolítico.

A menor eficiência e ainda a inversão nos valores de adsorção de S observada nas **Figuras 46 e 47** com relação ao conteúdo de Nb pode estar indicando que, além do tiofeno, outros compostos, inclusive aromáticos, presentes na gasolina estão sendo adsorvidos, concorrendo com a adsorção dos compostos sulfurados. Estudos com a zeólita Y trocada com zinco (Zn-Y) e níquel (Ni-Y)¹¹³ revelaram que o tolueno, aromático típico de combustíveis, é adsorvido preferencialmente ao tiofeno, diminuindo a

eficácia dos adsorventes na redução do teor de S de um combustível real, até mesmo através da desativação dos seus sítios ácidos por formação de coque. Por conseguinte, devido ao grande número de compostos presentes na gasolina, faz-se necessário um estudo mais abrangente, levando em consideração todos os demais compostos desse combustível e o potencial de adsorção dos mesmos.

b) Esterificação do Ácido Oléico

As propriedades catalíticas dos sistemas Nb(x)HZSM-5 foram testadas na reação de esterificação de ácido oléico com etanol, à temperatura de 100 °C. Os produtos da conversão do ácido oléico foram quantificadas por espectroscopia de RMN ¹H utilizando o cálculo das áreas integradas dos prótons metilênicos (CH₂),⁶⁹ conforme a **Equação 3**, descrita no Capítulo 3 (**Experimental**):

$$C(\%) = 100 \times \left(\frac{A_{ET}}{A_{CH_2}} \right) \quad \text{Equação 3}$$

Os resultados de rendimento nos testes catalíticos de esterificação de ácido oléico com etanol realizados num período de 4 horas, numa razão molar álcool:ácido igual a 15, sobre os catalisadores tratados a 550 °C, são mostrados no gráfico abaixo (**Figura 48**). O gráfico indica baixos rendimentos do éster, atingindo melhor conversão do ácido oleico (≈ 45%) com o catalisador de partida.

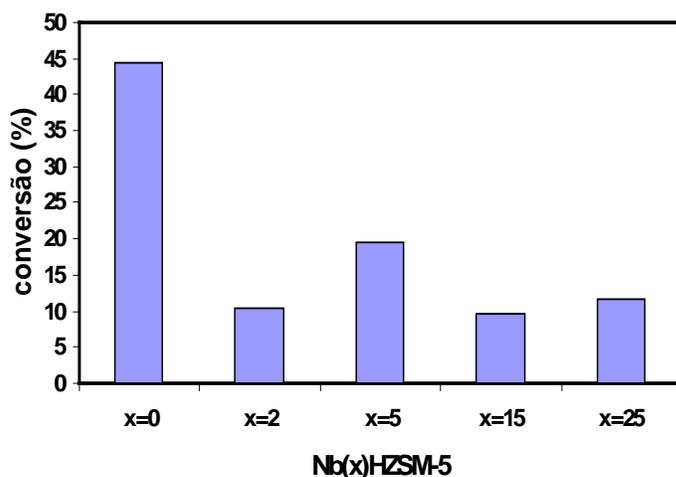


Figura 48. Conversão da reação de esterificação do ácido oléico em 4h catalisada pelas zeólitas Nb(x)HZSM-5 calcinadas a 550 °C/2h, numa razão molar álcool:ácido = 15

Examinando o potencial catalítico da zeólita em função do teor de Nb_2O_5 impregnado, aquela que demonstrou maior conversão foi Nb(5)HZSM-5, apresentando quase o dobro de conversão quando comparado aos demais teores. Isto configura, mais uma vez, ainda que exibindo baixíssimos rendimentos, que nos sistemas suportados, a atividade decorre de um aumento dos sítios catalíticos dispersos na superfície até um certo limite da concentração de Nb, ou seja, com 5% em massa, as espécies de Nb_2O_5 no limite da cobertura da monocamada, de acordo com análises de DRX e FT-Raman, apresentam-se mais ativas. Comportamento similar pôde ser verificado quando esses mesmos catalisadores foram processados na dessulfurização. Ademais, a medida de acidez de Nb(5)HZSM-5 é semelhante à de HZSM-5 na calcinação a 550 °C. Contudo, a diminuição da conversão do ácido oléico em concentrações de Nb_2O_5 mais altas (15 e 25%), é provavelmente devido à formação de sobrecamadas do óxido, promovendo assim uma diminuição do número e força dos sítios ácidos ativos.¹¹⁵

4.2. Sistemas Nb(x)HZSM-5 derivados da matriz ZSM-5 da FCC/Cenpes/Petrobrás

4.2.1. Análises Químicas e Propriedades de Superfície

A **Tabela 15** resume as características físico-químicas das amostras e, em seguida, estão ilustradas nas **Figuras 49 e 50** as isotermas de adsorção de nitrogênio da zeólita de partida do fornecedor FCC/Petrobrás.

Tabela 15. Análises químicas e propriedades de superfície das zeólitas.

| <i>Amostra</i> | <i>razão molar Si/Al</i> | <i>Temperatura de calcinação</i> | <i>% de Nb₂O₅</i> | <i>Área BET (m²/g)</i> | <i>Volume de poro (cm³/g)</i> |
|-----------------------|--------------------------|----------------------------------|---|-----------------------------------|--|
| NH ₄ ZSM-5 | 20 | comercial | 0 | 356,7 | 0,199 |
| HZSM-5 | 20 | 550 °C | 0 | 318,76 | – |
| ^a HZSM-5 | 20 | 450 °C | 0 | 361,8 | 0,209 |
| Nb(2)HZSM-5 | 20 | 550 °C | 2 | 298,17 | – |

^a zeólita protônica originada de troca iônica com íon NH₄⁺.

Conforme a **Tabela 15**, a zeólita de partida, NH₄ZSM-5, a qual contém 0,5% de Na₂O, mostra uma diminuição da área de superfície depois de calcinada a 550 °C (318,76m²/g). Devido ao percentual de Na, a amostra foi submetida à troca iônica com NH₄⁺, com o intuito de proporcioná-la maior acidez. Foi observado que após a mesma ser tratada com NH₄Cl e posteriormente calcinada a 450 °C/8h, houve um ligeiro aumento da sua área BET (de 356,7 para 361,8 m²/g) comparada com a zeólita de origem, sendo justificado pela remoção do íon Na⁺.

Quando a zeólita foi impregnada com 2% de pentóxido de nióbio, foi observada diminuição da área superficial ($\Delta \approx 21$ m²/g), provavelmente devido ao bloqueio de alguns sítios ativos da zeólita, similar ao comportamento também observado com os materiais suportados utilizando a zeólita ZSM-5 do fornecedor Zeolyst.

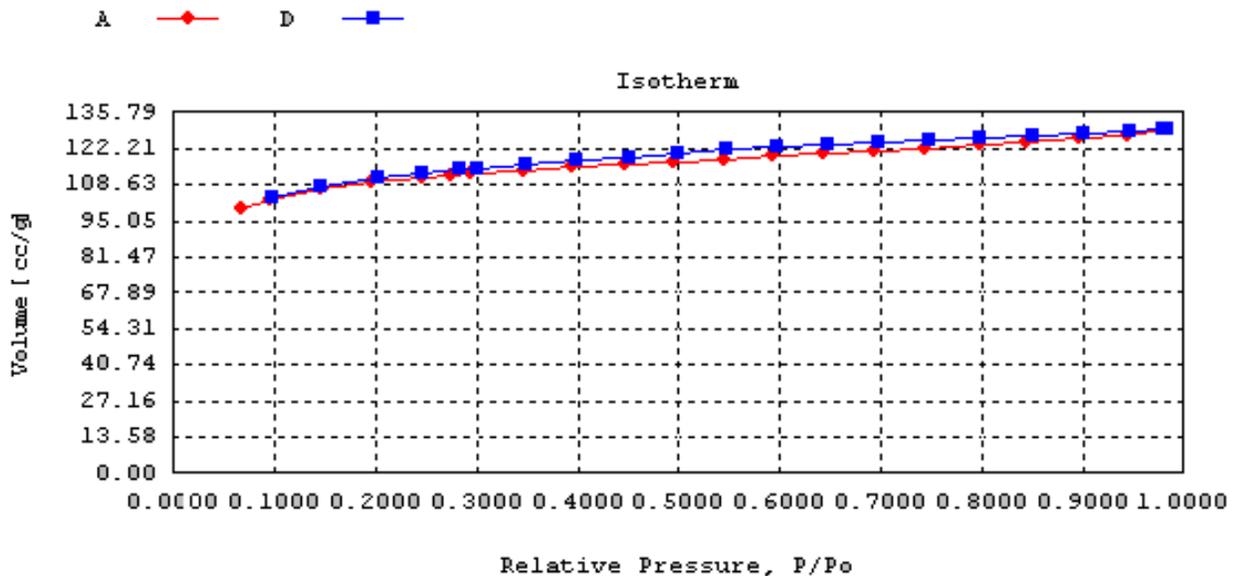


Figura 49. Isoterma de adsorção (A: curva de adsorção, D: curva de dessorção) para $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$.

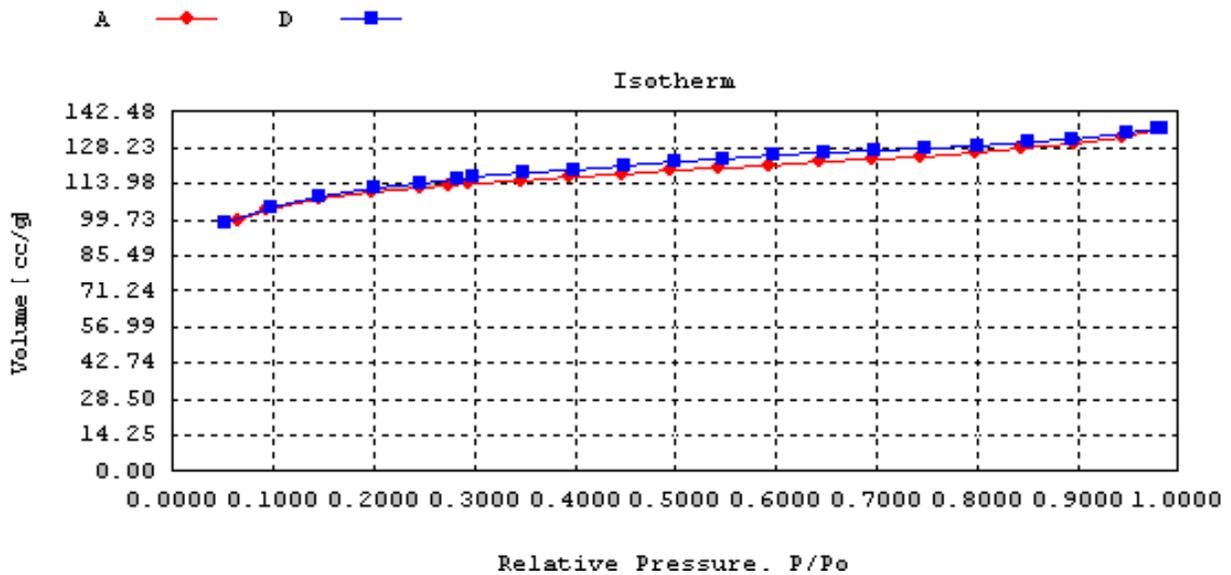


Figura 50. Isoterma de adsorção (A: curva de adsorção, D: curva de dessorção) para zeólita protônica originada de troca iônica com íon NH_4^+ .

4.2.2. Análises Térmicas (TG/DTG /DTA)

As **Figuras 51 e 52** exibem as curvas de análise térmica em fluxo de ar sintético da zeólita de partida $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e, como representativa do grupo de zeólitas modificadas, aquela preparada com 25% de Nb_2O_5 .

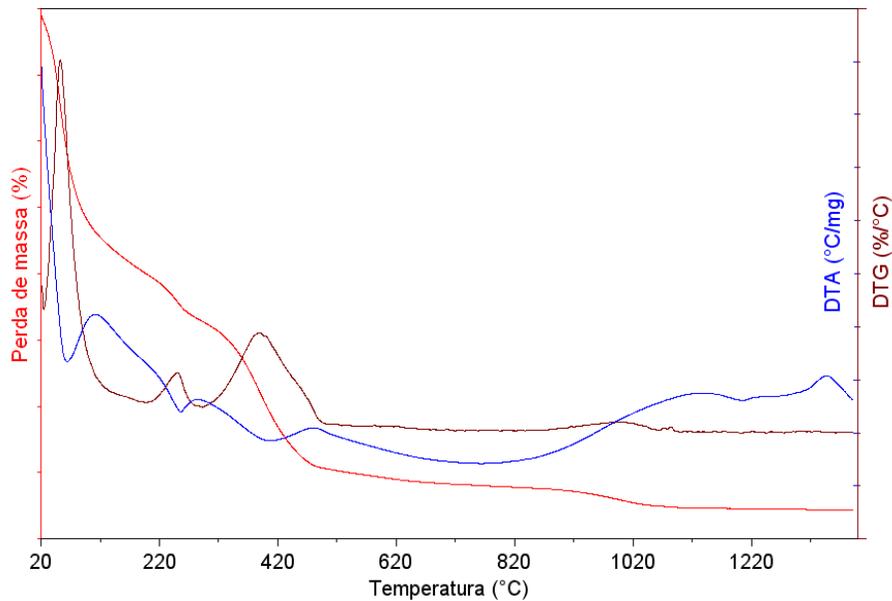


Figura 51. Curvas TG/DTG/DTA da zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ da temperatura ambiente até 1400°C .

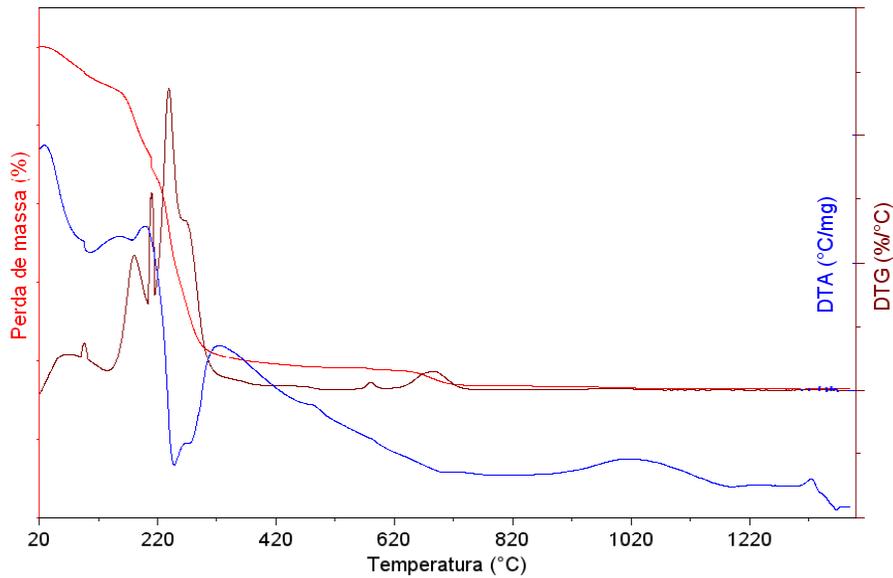


Figura 52. Curvas TG/DTG/DTA da zeólita $\text{Nb(25)NH}_4\text{ZSM-5}$ da temperatura ambiente até 1400°C .

Na **Figura 51**, pode-se perceber cerca de três estágios de perda de massa para a zeólita NH₄ZSM-5, com máximos de temperatura em 153, 249 e 390 °C, respectivamente. Outrossim, após 800 °C, é observada também uma queda suave na curva de TG, provavelmente conseqüente do efeito de desidroxilação da zeólita, sugerindo um marco inicial para a perda de estabilidade da estrutura do material. De acordo com a literatura, a partir dessa temperatura (800 °C), a zeólita ZSM-5 começa a se decompor, conservando a estrutura da cristobalita na condição de 900 °C.¹¹⁵ Quando a zeólita foi modificada com Nb₂O₅ (**Figura 52**), percebe-se, claramente, a ausência dessa queda na curva de TG (aliás, esta aparece constante) na faixa de temperatura correspondente, indicando que a impregnação com Nb₂O₅ corrobora para a estabilidade da estrutura de ZSM-5. Deste modo, os dados referentes a termodecomposição das zeólitas preparadas, isto é, as faixas de temperaturas e suas respectivas perdas de massa, estão sumarizados nas **Tabelas 16 e 17** a seguir.

Tabela 16. Faixas de temperaturas dos eventos de termodecomposição obtidas a partir das curvas de DTG para as amostras preparadas (**Figura 53**).

| Amostra | Faixa de temperatura (°C) | | | | | |
|-----------------------------|---------------------------|--------------------|---------|---------|--------------------|----------|
| | (I) | (II) | (III) | (IV) | (V) | (VI) |
| NH ₄ ZSM-5 | 25-152 | 152-286 | 286-513 | | | 513-1400 |
| Nb(2)NH ₄ ZSM-5 | 25-154 | 154-219 | 219-304 | 304-497 | 497-703 | 703-1400 |
| Nb(5)NH ₄ ZSM-5 | 25-134 | 134-203 | 203-321 | 321-496 | 496-608 608-732 | 732-1400 |
| Nb(10)NH ₄ ZSM-5 | 25-142 | 142-215 | 215-324 | 324-497 | 497-655 | 655-1400 |
| Nb(15)NH ₄ ZSM-5 | 25-129 | 129-205 205-229 | 229-324 | 324-470 | 470-619 619-791 | 791-1400 |
| Nb(25)NH ₄ ZSM-5 | 25-135 | 135-204 204-218 | 218-264 | 264-415 | 415-608 608-753 | 753-1400 |

Tabela 17. Perdas de massa (%) obtidas a partir das curvas de TG para as amostras preparadas (**Figura 54**).

| Amostra | Perda de massa (%) | | | | | | |
|-----------------------------|--------------------|--------------|-------|------|--------------|------|-------|
| | (I) | (II) | (III) | (IV) | (V) | (VI) | Res. |
| NaZSM-5 | 9,25 | 2,47 | 5,67 | | | 1,53 | 81,08 |
| Nb(2)NH ₄ ZSM-5 | 10,08 | 2,29 | 3,77 | 5,89 | 0,95 | 0,95 | 76,07 |
| Nb(5)NH ₄ ZSM-5 | 5,87 | 2,53 | 6,14 | 2,79 | 0,74 0,86 | 0,88 | 79,93 |
| Nb(10)NH ₄ ZSM-5 | 8,25 | 5,48 | 9,73 | 2,85 | 1,29 | 0,85 | 71,54 |
| Nb(15)NH ₄ ZSM-5 | 10,34 | 7,51 0,96 | 18,92 | 1,70 | 1,14 1,37 | 0,39 | 58,36 |
| Nb(25)NH ₄ ZSM-5 | 4,89 | 8,47 3,29 | 14,53 | 9,27 | 0,77 1,93 | 0,43 | 66,97 |

Com relação às amostras impregnadas (**Figuras 53 e 54**), a perda de massa inicial até aproximadamente 150°C é devido a dessorção de água fisicamente adsorvida e o segundo estágio que vai até 220 °C (**II**), é atribuído a moléculas de água quimicamente adsorvida. Nas amostras contendo 15 e 25% do óxido, esse estágio ocorre com duplo evento. As perdas associadas às espécies orgânicas dos templates foram identificadas em múltiplos estágios. Além das perdas de massa em ≈ 270 (**III**), 390 (**IV**) e 580°C (0,7 –1,2 %), pode ocorrer um fracionamento do evento **V**, próximo a 680°C (0,80 –1,9 %), variante de 100 °C. Essas perdas são provavelmente causadas pela dessorção e decomposição das espécies do complexo oxalato amoniacal de nióbio que se encontram ocluídas nos poros da zeólita, tais como CO, CO₂, NH₃, HCOOH e HCN (como produto intermediário), sendo o resíduo final o pentóxido de nióbio. O(s) fenômeno(s) exotérmico(s) que aparece no evento (**V**) pode(m) ser atribuído (s) à oxidação do carbono pirolítico causada pelo oxigênio da atmosfera de ar sintético.⁸⁰ O perfil da curva de DTA próximo a 1370 °C sugere uma provável transição de fase do óxido de nióbio (forma H-Nb₂O₅), sendo esta assinalada também para os sistemas contendo Nb₂O₅/SiO₂-Al₂O₃.⁸²

A perda de massa relacionada ao evento **VI** (Tabelas 16 e 17) compreende a perda de hidroxilas discutida anteriormente. Maior extensão de desidroxilação (1,53 %) incide sobre a zeólita sem Nb. As amostras modificadas com 2, 5, 10, 15 e 25 % de Nb₂O₅ apresentaram menores perdas, exibindo valores de 0,95; 0,88; 0,85; 0,39 e 0,40 %, respectivamente. Esse fato leva a concluir que a presença de Nb diminui a desidroxilação do aluminossilicato e, nesse caso, chegando a um mínimo de 26 % (Nb(15)HZSM-5), promovendo uma estabilidade térmica da zeólita ZSM-5, em concordância com os sistemas Nb/Cu-ZSM-5, onde o Nb age como parte ativa na estabilização de Cu-ZSM-5.^{46,60}

De acordo com esse estudo, as amostras podem ser calcinadas à temperaturas da ordem de 750 °C e o mecanismo (**Equação 7**) que se propõe para a termodecomposição do oxalato utilizado na preparação da zeólita impregnada com Nb₂O₅ é o seguinte:

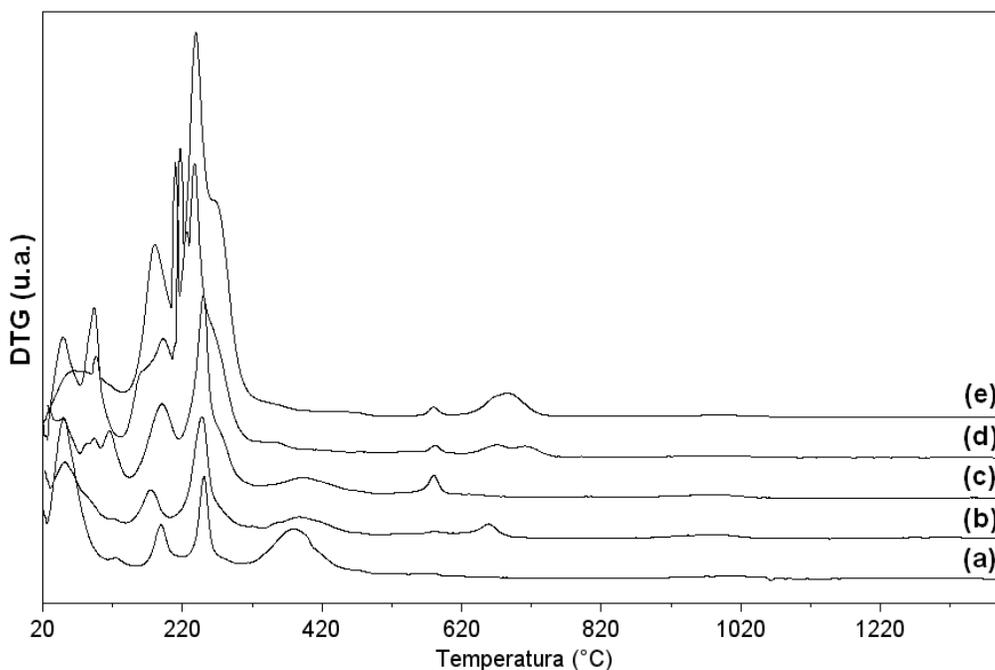
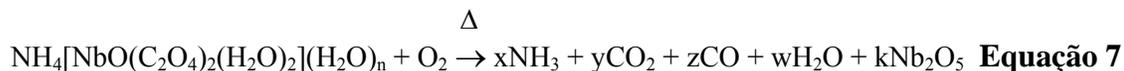


Figura 53. Curvas de DTG das amostras preparadas de (a) Nb(2)NH₄ZSM-5, (b) Nb(5)NH₄ZSM-5, (c) Nb(10)NH₄ZSM-5, (d) Nb(15)NH₄ZSM-5 e (e) Nb(25)NH₄ZSM-5.

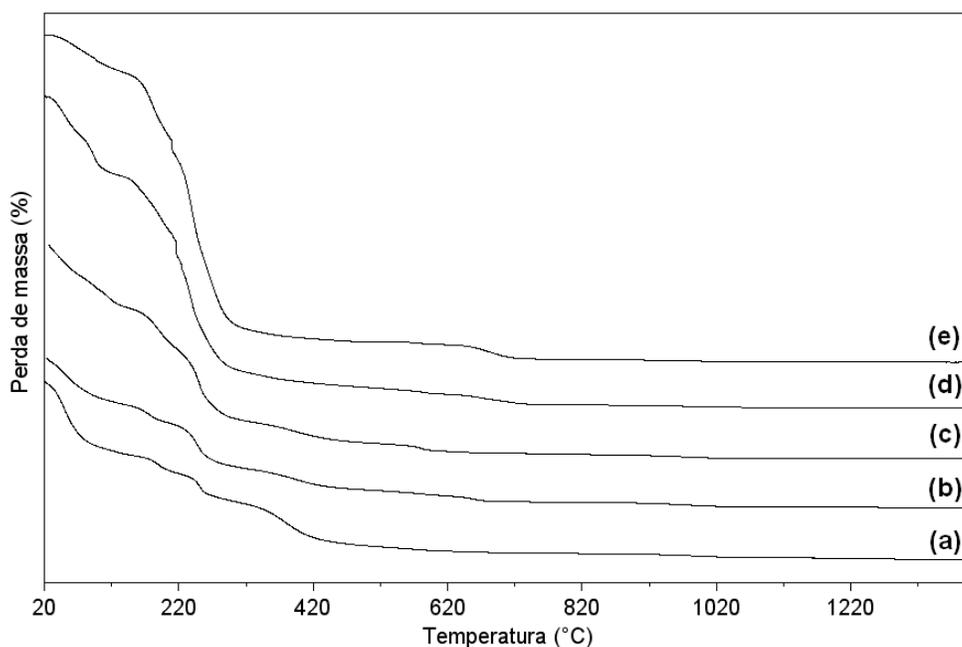


Figura 54. Curvas de TG das amostras preparadas de (a) Nb(2)NH₄ZSM-5, (b) Nb(5)NH₄ZSM-5, (c) Nb(10)NH₄ZSM-5, (d) Nb(15)NH₄ZSM-5 e (e) Nb(25)NH₄ZSM-5.

Embora se tenha acertado, mediante a análise térmica, de que a completa remoção das espécies orgânicas e/ou água das amostras ocorra próximo a 750 °C, o objetivo das preparações usando a zeólita de fabricação nacional como suporte, foi de realizar um estudo paralelo que possibilitasse a substituição daquela fabricada fora do país. Deste modo, foram aplicadas às amostras aqui em estudo, as mesmas temperaturas de calcinação utilizadas com os sistemas anteriores: 450, 550 e 600 °C (**Figuras 55, 56 e 57**, respectivamente).

Em 450°C/8h, ocorre remoção da amônia, tanto, para zeólita de partida, quanto para os sistemas Nb(x)ZSM-5 e, nem mesmo na temperatura de 550°C, ocorre a remoção completa do grupo oxalato do precursor $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$ nesses materiais, acontecendo somente na exposição em temperatura mais alta; a saber, a partir de 600 °C, conforme foi observado na **Figura 57**.

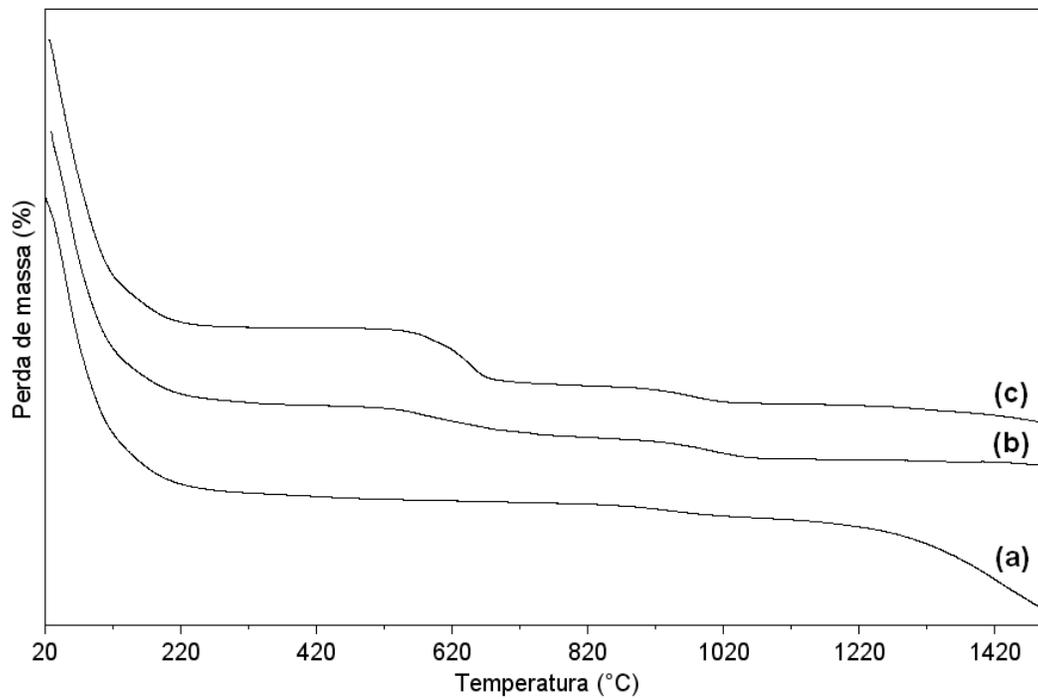


Figura 55. Curvas de TG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 450°C/8h.

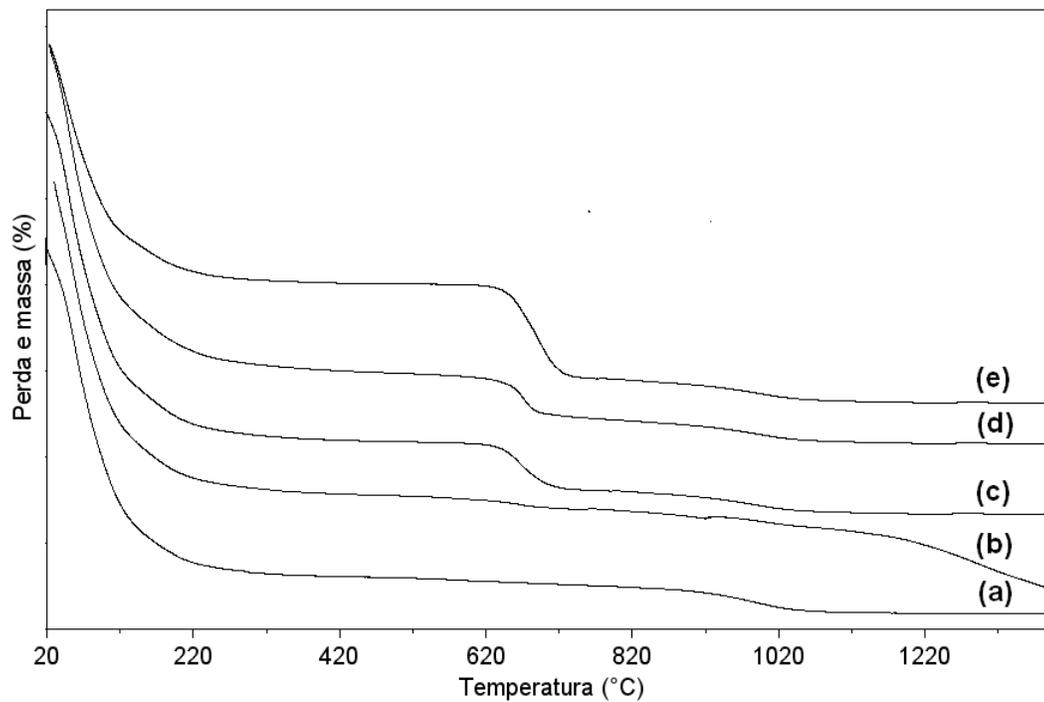


Figura 56. Curvas de TG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(10)HZSM-5 e (e) Nb(25)HZSM-5 calcinadas a 550°C/2h.

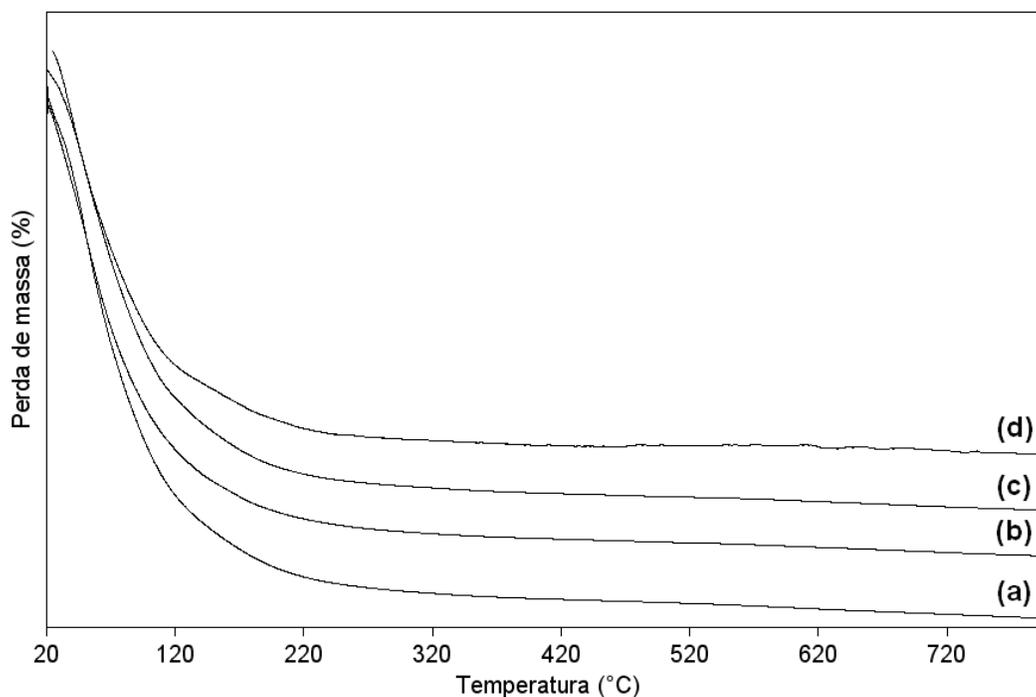


Figura 57. Curvas de TG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5 e (d) Nb(25)HZSM-5 calcinadas a 600°C/2h.

4.2.3. Difração de Raios-X (DRX)

Para o estudo de difração de raios-X com o conjunto de amostras derivadas da zeólita NH₄ZSM-5 (FCC/Petrobrás), foi utilizada também como referência, a zeólita ZSM-5 (MFI) descrita no banco de dados da IZA,⁸⁴ cujos dados cristalográficos já foram devidamente citados.

O padrão de difração de raios-X de pó para o suporte NH₄ZSM-5 na forma sódica (**Figura 58**) segue o mesmo padrão de difração de raios-X para a zeólita ZSM-5 não calcinada pertencente à base de dados da IZA. As linhas de difração mais intensas ocorrem próximas a $2\theta = 23^\circ$. A diminuição das intensidades relativas dos sinais em torno de $2\theta = 7,9$ e $8,9^\circ$, quando comparado ao espectro simulado (IZA), é atribuída à presença de compostos orgânicos nos espaços intracristalinos. Porém, o padrão de DRX configura à estrutura da ZSM-5 de partida uma simetria ortorrômbica.⁸⁶

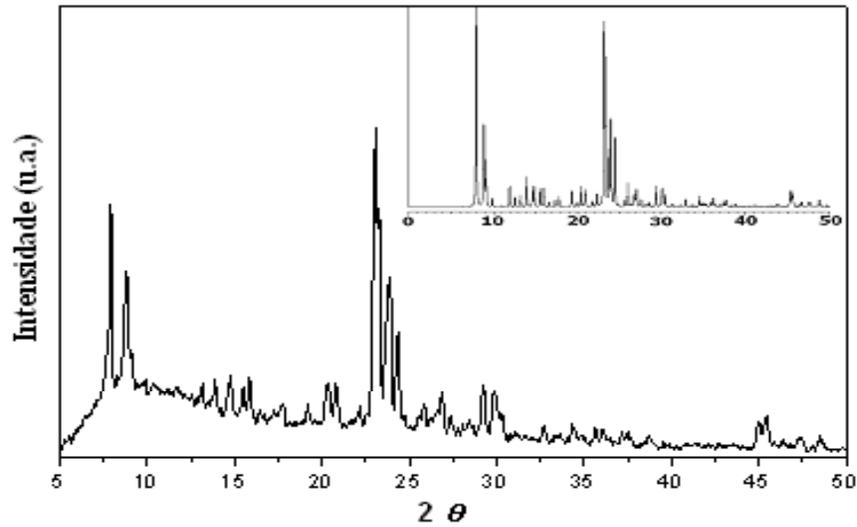


Figura 58. DRX da zeólita NH₄ZSM-5. Destaque para o DRX simulado (IZA) de TPA/ZSM-5 no canto superior.

A **Figura 59** mostra os padrões de raios-X para a zeólita calcinada nas várias temperaturas: 450, 550 e 600°C.

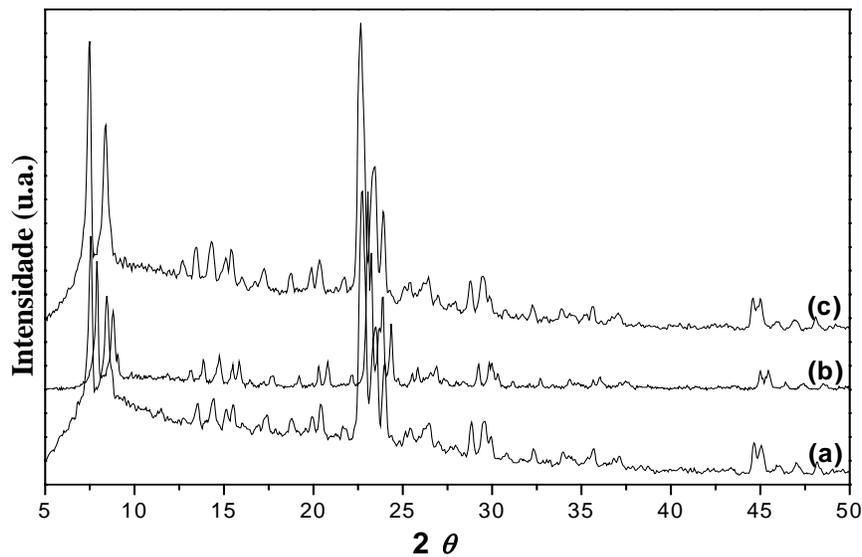


Figura 59. DRX das amostras protônicas de NH₄ZSM-5 calcinadas nas temperaturas de (a) 450 °C, (b) 550 °C e (c) 600°C.

Quando a zeólita é tratada a 450°C, **Figura 59**, foi verificado o mesmo padrão de difração da amostra pura (**Figura 58**), sendo observado que a posição do pico (0 5 1) em $2\theta \approx 23^\circ$, característico da estrutura ZSM-5, não foi afetada ($2\theta = 23,058$ e $23,052^\circ$ para $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e HZSM-5 , respectivamente). No entanto, para as formas protônicas conquistadas a 550 e 600 °C, a posição desse mesmo pico foi ligeiramente deslocada para $2\theta \approx 22,96$ e $22,65$, respectivamente. Como consequência, as dimensões (a, b, c) e o volume da célula unitária não oferecem mudanças significantes e sistemática com o tratamento térmico aqui submetido à $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, sendo que o ligeiro deslocamento apresentado em temperaturas mais altas, pode ser atribuído a mudanças mínimas que ocorrem na célula unitária da ZSM-5, até mesmo quando algum Al é removido da sua estrutura.¹¹⁶ Os perfis das demais linhas de difração mostraram-se semelhantes, exceto pelo aparecimento de dubletes em aproximadamente $2\theta \approx 29,8^\circ$ e $45,4^\circ$ na temperatura de 550 °C e diminuição da intensidade relativa do sinal em $2\theta \approx 13,2^\circ$. O último pode ser causado pela remoção de espécies orgânicas e inorgânicas incorporadas dentro dos espaços estruturais, após o tratamento da zeólita.

Sendo assim, os padrões de raios-X para as zeólitas $\text{Nb}(x)\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, preparadas com Nb_2O_5 são exibidos na **Figura 60**.

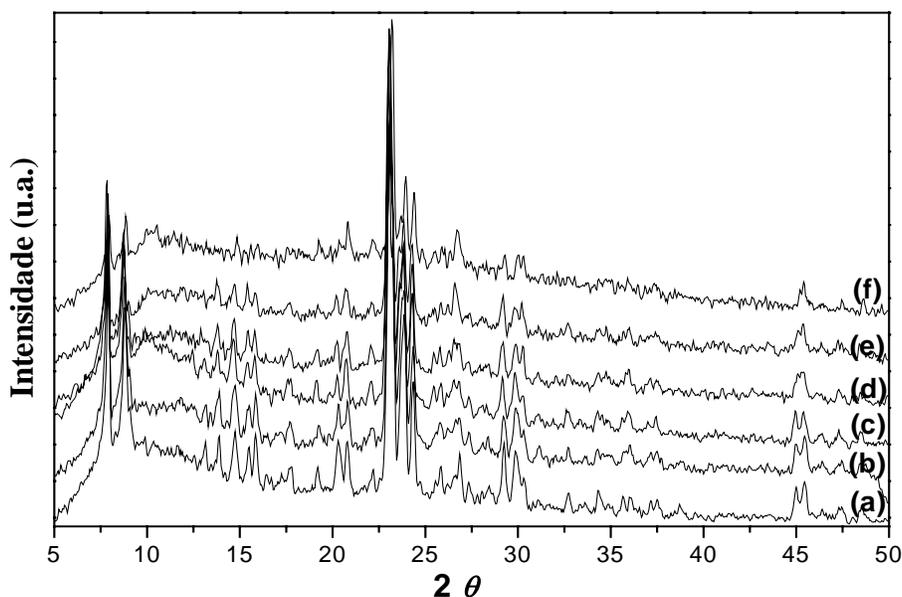


Figura 60. Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, (b) $\text{Nb}(2)\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, (c) $\text{Nb}(5)\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, (d) $\text{Nb}(10)\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, (e) $\text{Nb}(15)\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e (f) $\text{Nb}(25)\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, sem calcinar.

De modo geral, os difratogramas informam que não houve mudanças qualitativas na estrutura cristalina da ZSM-5 após a impregnação com Nb₂O₅. Os três picos mais intensos (**Tabela 18**) na região de $2\theta = 22,5 - 25,0^\circ$ foram quase coincidentes em todos os padrões de DRX, indicando que a presença do nióbio não afetou de forma perceptível a integridade da estrutura zeolítica. No entanto, provavelmente, devido à presença do precursor de nióbio (complexo oxalato amoniacal de nióbio), foram observadas certas mudanças nos perfis das linhas de difração, conforme mostrado na **Tabela 18**. A reflexão (5 0 1) que aparece como dublete na zeólita de partida, passa para singlete nas demais amostras modificadas, ainda que exibindo um ombro suave nas zeólitas com menor teor de Nb, Nb(2)NH₄ZSM-5 e Nb(5)NH₄ZSM-5, respectivamente. Do mesmo modo, o singlete relacionado ao pico (3 0 3) passa a existir como dubletes nas amostras impregnadas acima de 5% de Nb₂O₅, sugerindo, provavelmente, um excesso de monocamada sobre o suporte.

Tabela 18. Comparação das características estruturais das zeólitas preparadas utilizando padrão de DRX na região de $2\theta = 22,5 - 25,0^\circ$.

| Amostra | Pico (0 5 1), $2\theta (^\circ)$ | Pico (3 0 3), $2\theta (^\circ)$ | Pico (1 3 3), $2\theta (^\circ)$ |
|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| NH ₄ ZSM-5 | 23,06 23,25 ^a | 23,88 | 24,35 |
| Nb(2)NH ₄ ZSM-5 | 23,09 23,25 ^b | 23,87 | 24,35 |
| Nb(5)NH ₄ ZSM-5 | 23 23,15 ^b | 23,79 | 24,30 |
| Nb(10)NH ₄ ZSM-5 | 23,09 | 23,60 ^a 23,84 | 24,30 |
| Nb(15)NH ₄ ZSM-5 | 23,09 | 23,60 ^a 23,84 | 24,30 |
| Nb(25)NH ₄ ZSM-5 | 23,20 | 23,65 ^a 23,94 | 24,40 |

^adublete; ^bombro

Nas **Figuras 61 a 63** são mostrados os padrões de difração de raios-X para as zeólitas impregnadas com tratamento térmico variando de 450 a 600 °C, respectivamente.

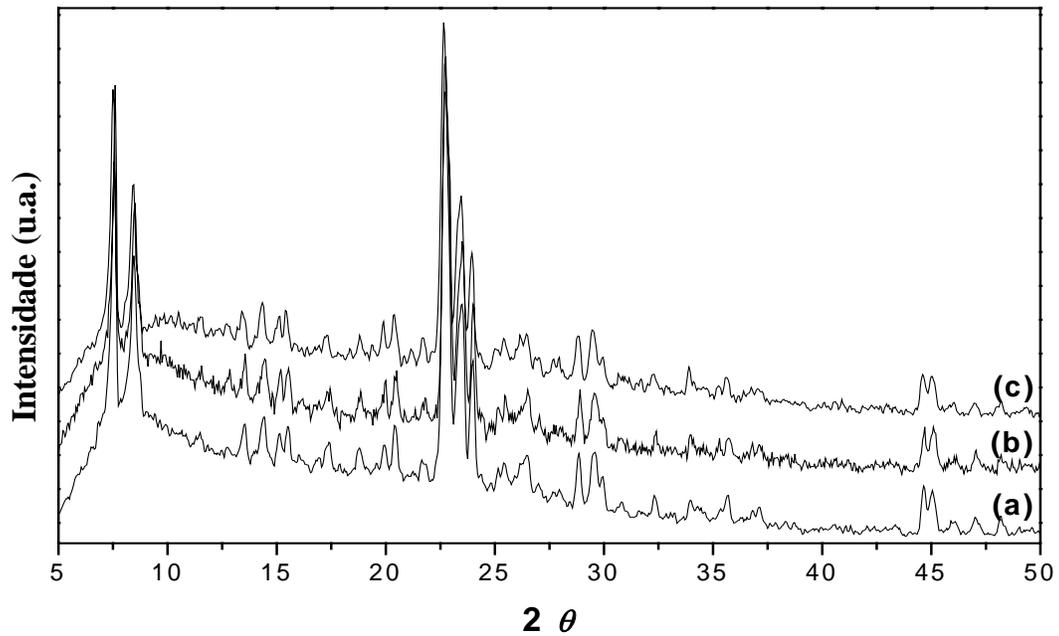


Figura 61. Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 450 °C

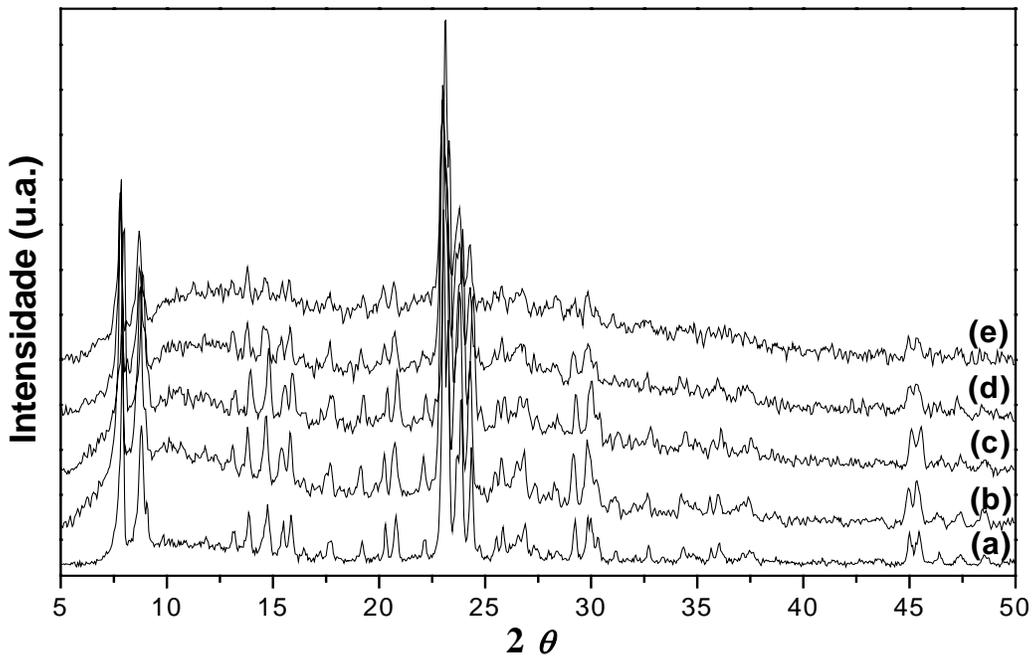


Figura 62. Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(15)HZSM-5 e (e) Nb(25)HZSM-5 calcinadas a 550 °C.

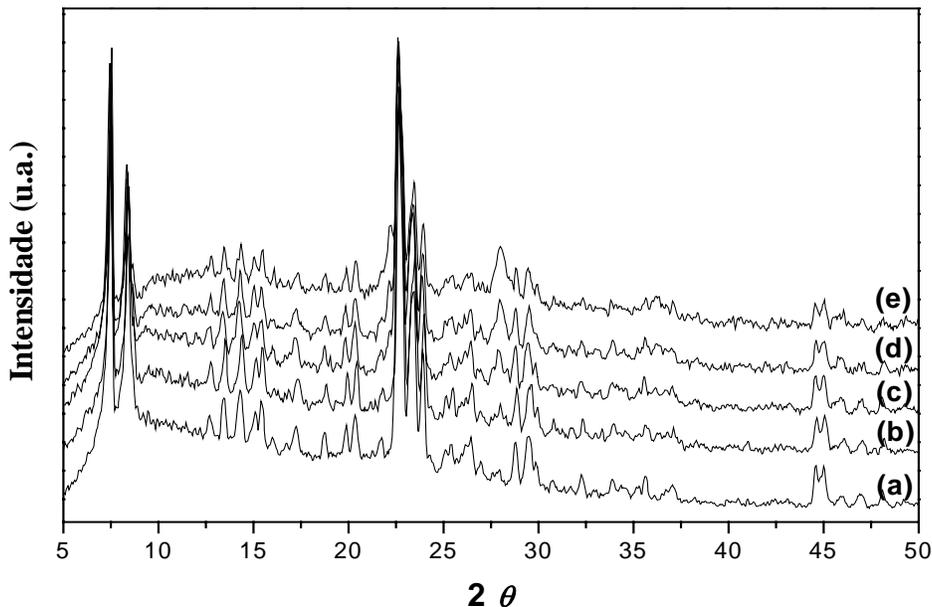


Figura 63. Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(10)HZSM-5 e (e) Nb(15)HZSM-5 calcinadas a 600 °C.

O padrão observado nas condições de tratamento a 450 °C (**Figura 63**) e 550 °C (**Figura 64**) confirma a estrutura de HZSM-5 para todas as zeólitas modificadas. Entretanto, percebe-se variações nos perfis de algumas linhas entre as amostras. Apenas um pico na proximidade de 23° foi observado para Nb(25)HZSM-5, ao invés de dubletes identificados nas demais amostras. Em 550°C, as duas reflexões em 23,0 e 23,8° para HZSM-5 são transformadas de dubletes em singletes para Nb(25)HZSM-5, além de um alargamento de ambos os picos. Em todas as amostras, surge uma reflexão de baixa intensidade em $\approx 22,6$ e, do mesmo modo, em $\approx 28,4$, sendo que a intensidade do pico em $\approx 22^\circ$, presente no padrão de HZSM-5, vai sendo reduzida em Nb(x)HZSM-5 na ordem crescente do aumento de Nb₂O₅, sendo aparentemente inexistente na impregnação com 25% do óxido. Ademais, a reflexão em $\approx 29,8^\circ$ é desdobrada apenas para HZSM-5 e Nb(x)HZSM-5, onde x = 15 e 25 %. Portanto, abaixo de 15 %, isto é, em x = 2 e 5 %, é semelhante à mudança que ocorre no padrão de TS-1 para silicalita-1,¹¹⁷ onde foi atribuída uma mudança de simetria da estrutura da silicalita-1 de monoclinica para ortorrômbica na TS-1 devido à incorporação do titânio na rede da silicalita. Por conseguinte, as mudanças observadas entre Nb(x)HZSM-5 e HZSM-5 também apontam a

incorporação do Nb, sem contar que os padrões de DRX observados também mostraram picos relacionados à fase de Nb_2O_5 ($2\theta \approx 22,6$ e $28,4^\circ$).

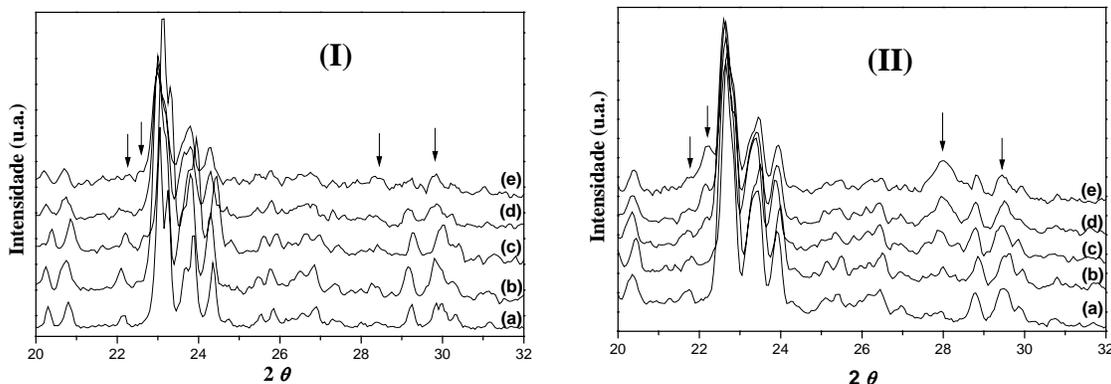


Figura 64. Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(15)HZSM-5, (e) Nb(25)HZSM-5 calcinadas em 550°C (I) e 600°C (II).

Nas amostras tratadas a 600°C (**Figura 64, II**), as reflexões em $2\theta = 22,6$ e $28,4^\circ$ têm suas intensidades relativas aumentadas, sendo relacionadas à fase cristalina de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ puro ativado nessa temperatura, além da aparição de desdobramento na linha de difração em torno de $2\theta \approx 29,4^\circ$. Prazetyoko et al.²³ discute esse desdobramento para o oxalato amoniacal de nióbio submetido a calcinação em 550°C , afirmando ser uma fase cristalina do pentóxido de nióbio com estrutura ortorrômbica (T- Nb_2O_5).

Estudos recentes realizados pelo Grupo de Pesquisa do Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília,^{55,82} com ênfase nas transições de fases do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em diferentes temperaturas (450 , 500 , 600 e 800°C), mostraram o aparecimento de novas reflexões do Nb_2O_5 com o aumento da temperatura de calcinação (**Figura 65**). Nas temperaturas de 450 e 500°C , o pentóxido de nióbio apresentou reflexões bem semelhantes, provavelmente em decorrência da pequena diferença entre as temperaturas, e foi associadas a estas estruturas a existência da fase TT- Nb_2O_5 . Em torno de 600°C , há o início de novos picos e um pequeno desdobramento dos picos em $2\theta \sim 28,5$ e $36,7^\circ$, sugerindo, portanto, a esta amostra, a existência da fase T- Nb_2O_5 . E, como consequência da elevação da temperatura para 800°C , foi observado o aparecimento de vários picos, similares àqueles apresentados em diferentes fases do Nb_2O_5 , levando a conclusão da co-

existência das fases T, M e H-Nb₂O₅, no tratamento com essa temperatura mais alta (800°C).⁸²

Mediante essas considerações, pode-se concluir que em 450 °C (**Figura 63**), devido às reflexões associadas à fase cristalina do Nb₂O₅ não serem observadas, nessa temperatura, o óxido se apresenta com uma estrutura amorfa, similar ao comportamento observado com os sistemas Nb(x)ZSM-5 utilizando a zeólita do fabricante da Zeolyst. Braga et al.⁵⁵ descreve que em tratamento térmico próximo a 440 °C, o pentóxido de nióbio apresenta um polimorfismo de baixa cristalinidade denominado de δ e γ -Nb₂O₅, sendo a forma δ -Nb₂O₅ a de menor cristalinidade. A partir de 550°C, como os padrões de DRX revelam o aparecimento de novas reflexões em $2\theta \approx 22,6, 28,5$ e $46,2^\circ$, e estas são associadas àquelas encontradas para Nb₂O₅·nH₂O puro ativado em temperaturas mais altas, como mostrado nas **Figura 64 (I e II)** e **65**, elas são apontadas como fases cristalinas do Nb₂O₅ e/ou ao cluster do óxido metálico. Por último, a maior proeminência dos picos citados, revela uma maior cobertura da monocamada de Nb₂O₅ sobre o suporte, ressaltando maiores coberturas acima de 10% de impregnação do óxido, conforme padrões de DRX mostrados (**Figuras 62 - 64**).

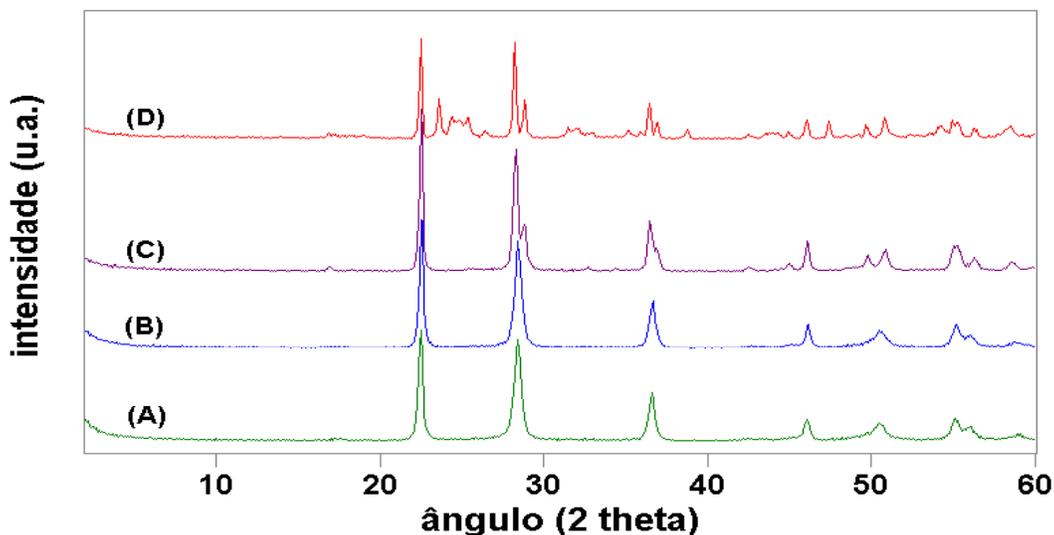


Figura 65. Padrão de DRX de Nb₂O₅·nH₂O em diferentes condições de calcinação: (a) 450°C/ 6h; (b) 500°C/3h; (c) 600°C/3h e (d) 800°C/ 3h.¹¹⁴

4.2.4. Espectroscopia de RMN no Estado Sólido

Os espectros MAS-RMN de ^{29}Si da zeólita de partida e dela modificada com 2% de Nb_2O_5 , preparada e calcinada a 550°C , estão ilustrados nas **Figuras 66 e 67**.

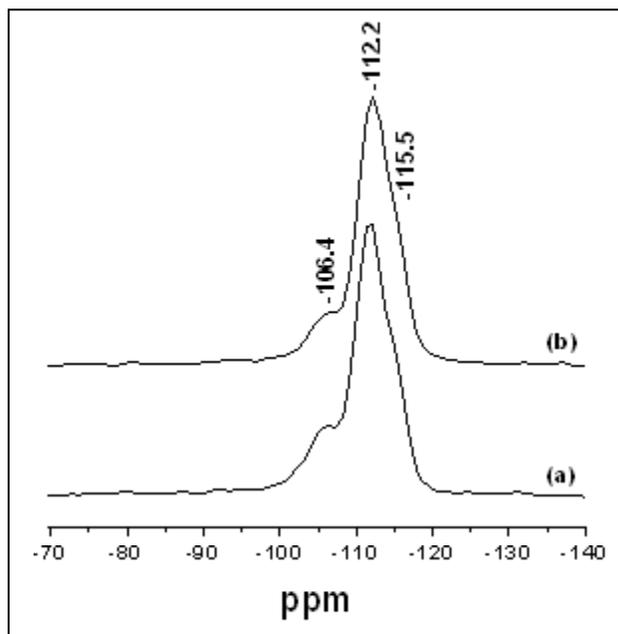


Figura 66. Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si de (a) $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e (b) HZSM-5

A zeólita de partida (**Figura 66**) exibe um pico intenso em cerca de $-112,2$ ppm com um ombro em aproximadamente $-115,5$ ppm, bem como um sinal relativamente fraco em $\approx -106,4$ ppm. Embora esses sinais sejam equivalentes àqueles apresentados pelos espectros MAS-RMN de ^{29}Si da zeólita correspondente da Zeolyst, eles se mostram deslocados em torno de 5 - 6 ppm com relação a estes. Isto se deve ao fato dos espectros aqui obtidos utilizarem o tretametilsilano (TMS), ao invés do Caulin, como referência. Assim, as linhas de ressonância em $\approx -115,5$ e $-112,2$ ppm foram atribuídas ao sinal do ambiente $\text{Si}(0\text{Al})$ e a linha em $-106,4$ ppm, à unidade $\text{Si}(1\text{Al})$ da estrutura ZSM-5. Na forma protônica, o espectro exibe basicamente o mesmo padrão.

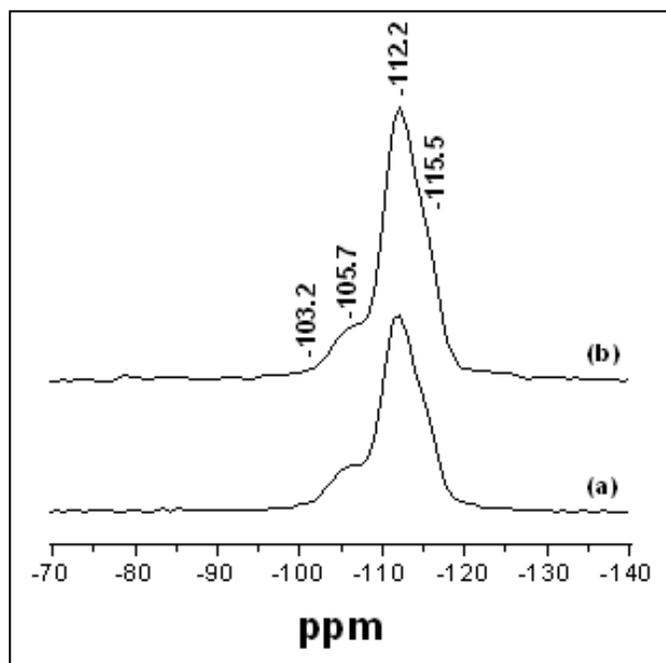


Figura 67. Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si da zeólita (a) $\text{Nb}(2)\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e (b) $\text{Nb}(2)\text{HZSM-5}$.

A **Figura 67** mostra que os espectros MAS-RMN de ^{29}Si de $\text{Nb}(2)\text{HZSM-5}$ são essencialmente os mesmos. O forte sinal entre 108 e 120 ppm centrado em $\approx -112,2$ ppm e outro fraco centrado em $\approx 105,7$ ppm foram observados. O sinal em $\approx -112,2$ ppm foi asinalado como unidades $\text{Si}(\text{OSi})_4$ da estrutura,⁹² sendo a largura do sinal mais fraco ligeiramente maior do que para a zeólita de partida, levando a crer da existência de picos sobrepostos entre -98 e -108 ppm, apresentando assim um comportamento similar ao encontrado para amostras derivadas da Zeolyst. Dessa forma, a ressonância em ≈ -106 ppm é atribuída ao ambiente $\text{Si}(3\text{ Si}, 1\text{ Al})$ ou $\text{Si}(3\text{ Si}, 1\text{ Nb})$, enquanto que o sinal em ≈ -103 ppm foi identificado como uma contribuição de grupos silanóis (SiOH e/ou SiOM^+ , $\text{M}=\text{Na}^+$, TPA^+) ou $\text{Si}(2\text{Si}, 2\text{ Nb})$, ou até mesmo à unidade $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Nb})$ resultante da inserção de Nb na estrutura zeolítica.

A **Tabela 19** mostra o grau de desaluminização das amostras quando submetidas ao tratamento térmico de $550\text{ }^\circ\text{C}$ mediante os resultados de cálculos da razão Si/Al da rede obedecendo a equação de Lowenstein.^{1,5} Dessa forma, os espectros foram deconvoluídos (**Figura 68**), utilizando uma simulação de distribuição Gaussiana. Foram

considerados em cada caso 4 sinais, a fim de fazer um paralelo com os resultados das amostras da Zeolyst.

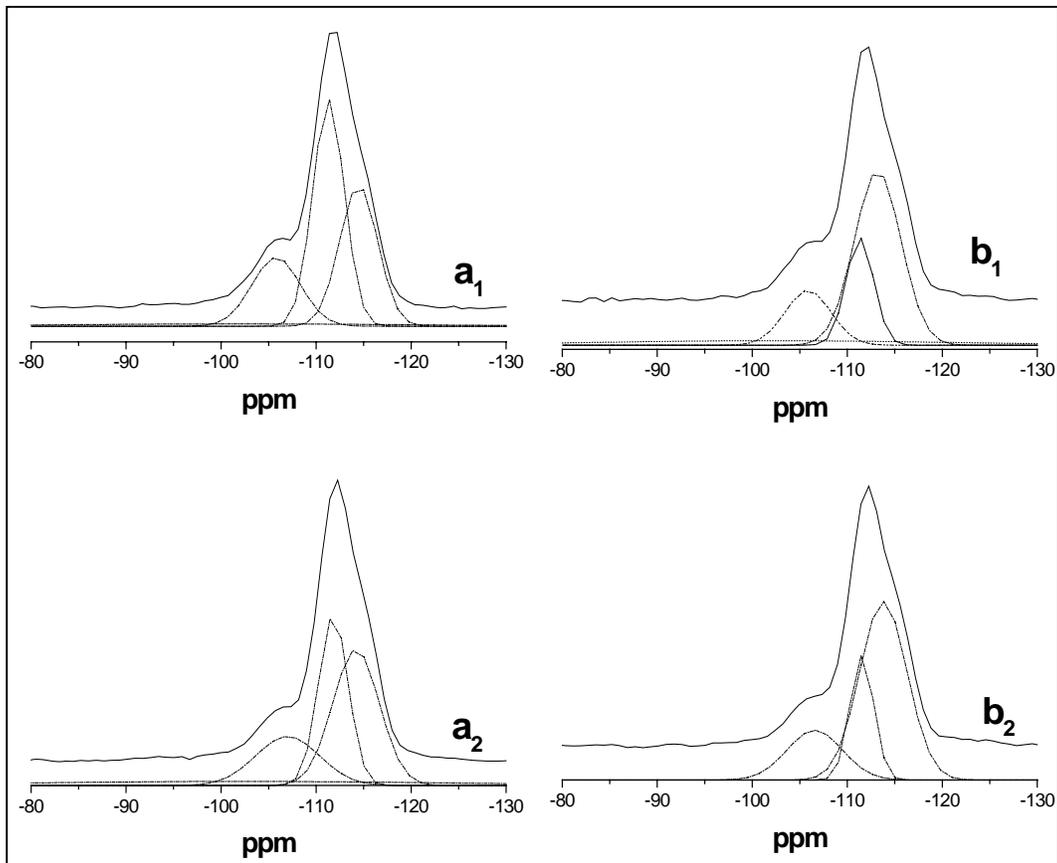


Figura 68. Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si de (a) $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e (b) Nb(2)ZSM-5 , nas formas (1) não calcinada e (2) calcinada a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 19. Valores dos cálculos obtidos da razão Si/Al.

| Amostra | $(\text{Si/Al})_{\text{rede}}$ | | |
|------------|-----------------------------------|--|--|
| | $(\text{Si/Al})_{\text{total}}^a$ | RMN de $^{29}\text{Si}^b$ (não calcinada) | RMN de $^{29}\text{Si}^b$ (calcinada) |
| ZSM-5 | 20,0 | 19,3 | 22,4 |
| Nb(2)ZSM-5 | 20,0 | 18,7 | 20,7 |

a. determinado por ICP-AES;

b. simulação dos sinais com distribuição gaussiana.

Os dados da **Tabela 19** revelam que ocorreu um aumento da razão Si/Al obtida de MAS-RMN ^{29}Si , tanto para a zeólita de partida, quanto para Nb(2)HZSM-5, mediante o procedimento de ativação térmica, sugerindo uma certa desaluminização na estrutura da zeólita, embora se perceba maior grau de desaluminização na zeólita sem a presença de Nb, confirmando mais uma vez a afirmativa de Romotowski, que diz que a adição de nióbia numa matriz zeolítica, tal qual ZSM-5, promove uma diminuição do número de átomos de Al eliminados da sua estrutura durante o tratamento térmico.⁴⁷ Quando são comparados os valores das razões Si/Al calculados por Lowenstein com os resultados obtidos por ICP-AES ($\text{Si}/\text{Al}_{\text{total}} = 20$), a sugestão é de que ambas as amostras apresentaram espécies EFAL. No entanto, isto não pôde ser confirmado observando os espectros MAS-RMN de ^{27}Al descritos a seguir (**Figura 69**).

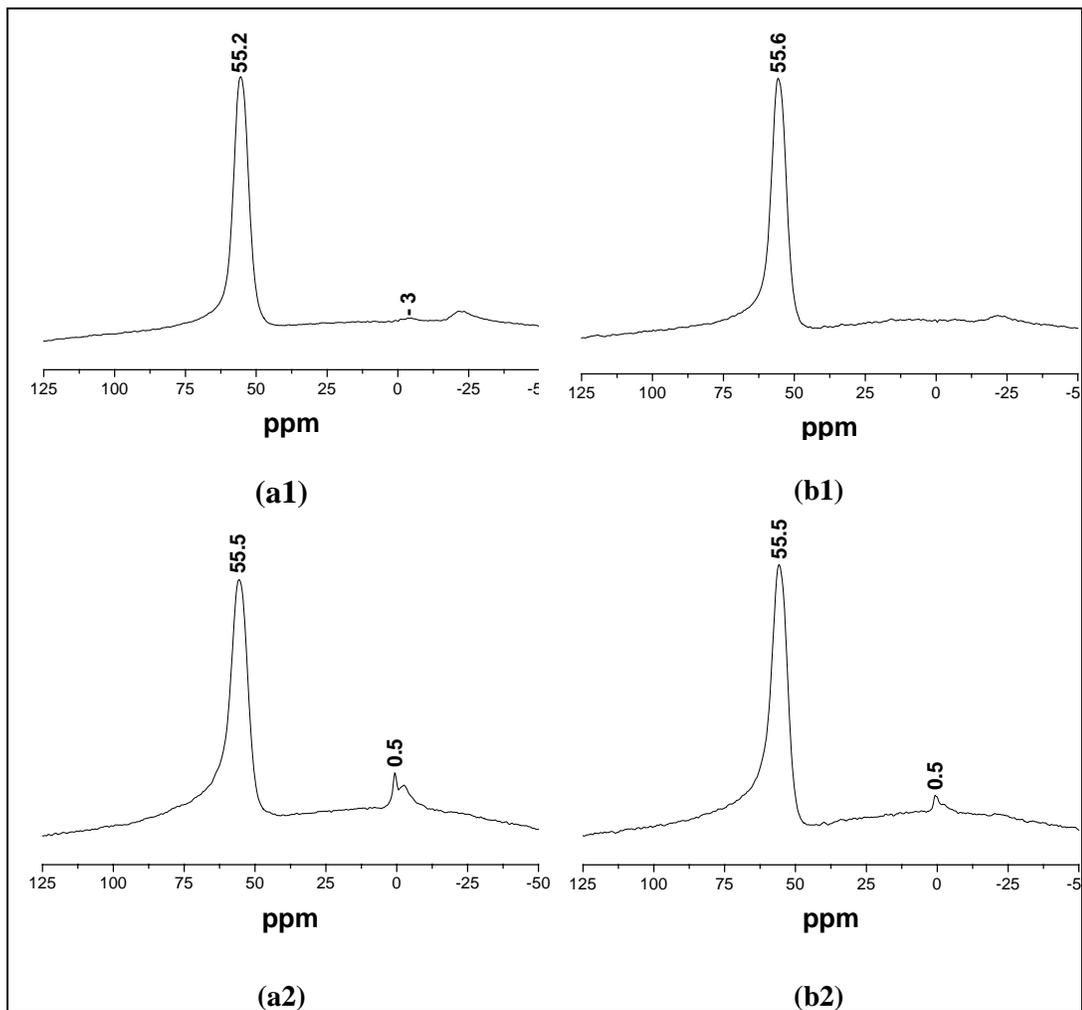


Figura 69. Espectros de MAS-RMN de ^{27}Al das amostras (a1) $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, (b1) $\text{Nb(2)NH}_4\text{ZSM-5}$ e (c) HZSM-5 , (b2) Nb(2)HZSM-5 puras e calcinadas a $550\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Os espectros de MAS-RMN de ^{27}Al de $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e Nb(2)ZSM-5 , antes e após calcinação a $550\text{ }^\circ\text{C}$ são apresentados na **Figura 69**; todos exibem uma linha de ressonância em $55 \pm 5\text{ ppm}$, correspondendo ao sinal das espécies de alumínio tetraédrico. Em ambos os casos, após calcinação, há visibilidade do sinal fraco em $\approx 0\text{ ppm}$, sendo que maior visibilidade ocorre com a zeólita de partida. Este sinal é atribuído ao átomo de alumínio coordenado de forma octaédrica que se encontra fora da rede.⁹⁵⁻⁹⁷ confirmando os cálculos da razão Si/Al da rede definidos por MAS-RMN de ^{29}Si .

4.2.5. Espectroscopia no Infravermelho: FT-IR

A **Figura 70** compara os espectros de FTIR entre a zeólita de partida e uma impregnada com Nb_2O_5 , nesse caso, $\text{Nb}(25)\text{HZSM-5}$, nas formas não calcinadas (**I**) e calcinadas a 550°C (**II**).

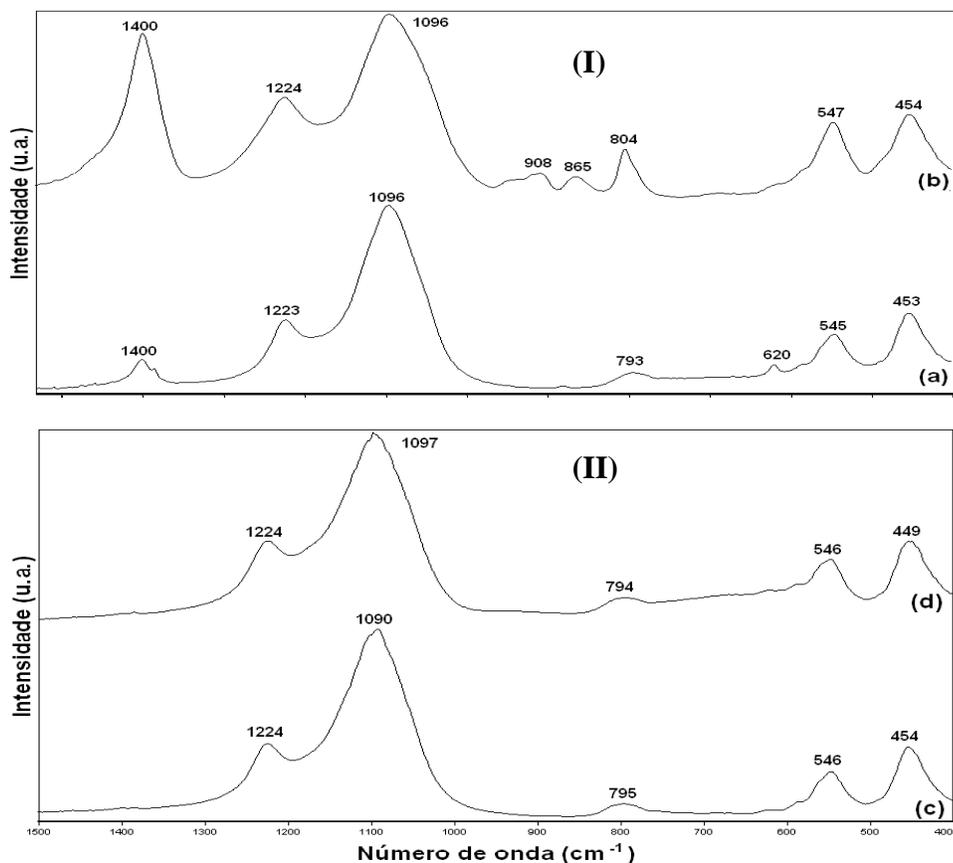


Figura 70. Espectro FTIR da região de $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ para zeólita (a) $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, (b) $\text{Nb}(25)\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, (c) HZSM-5 e (d) $\text{Nb}(25)\text{HZSM-5}$ para correlação com os dados tabelados.

Sem tratamento térmico (**I**), ambos os espectros são similares, exceto pelas bandas próximas a 908 e 865 cm^{-1} para $\text{Nb}(25)\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e o aparente deslocamento ($\Delta = 11\text{ cm}^{-1}$) da banda em 793 cm^{-1} de $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ que vai para 804 cm^{-1} no sólido com Nb. A absorção próxima a 793 cm^{-1} é assinalada ao estiramento simétrico das ligações externas entre tetraedros e indica, juntamente com as bandas em $\approx 450, 545\text{ cm}^{-1}$ a estrutura

cristalina completa das zeólitas ZSM-5. De acordo com Lê Van Mao et al,⁹⁹ esse deslocamento reflete algum rearranjo dentro da estrutura zeolítica, já que essa banda está relacionada ao estado da ligação externa do tetraedro na estrutura.

Como era de se esperar, após tratamento térmico (II), desaparecem as vibrações na região de 1400 cm⁻¹ associadas ao estiramento N-H originário do template (produto amoniacal). Ocorre ainda deslocamento da banda em 454 cm⁻¹, que no caso de Nb(25)HZSM-5 calcinado a 550 °C, passa para 449 cm⁻¹ ($\Delta = 5$ cm⁻¹). Contudo, todos os espectros mostraram consonância com as vibrações da região estrutural previamente descrita para a zeólita ZSM-5. Para correlação entre as vibrações destacadas nos espectros, foi exibido na **Tabela 20** um valor médio para os dados de absorção de infravermelho na região de 1300-400 cm⁻¹ para as amostras modificadas ao lado da absorção de seu respectivo material de partida sob as mesmas condições.

Tabela 20. Número de onda de absorção (em cm⁻¹) médio no Infravermelho das zeólitas preparadas (NH₄ZSM-5 e Nb(x)NH₄ZSM-5) e calcinadas (HZSM-5 e Nb(x)HZSM-5), na região de 1300-400 cm⁻¹.

| Tipo de zeólita | ν (cm ⁻¹) | | | | | | |
|-----------------------------|---------------------------|---------|------------|-----------------------|---------|---------|------------|
| | Estiramento assimétrico | | Duplo anel | Estiramento simétrico | | Lig.T-O | Lig.Nb-O |
| | externo | interno | | externo | interno | | |
| NH ₄ ZSM-5 | 1224 | 1094 | 546 | 794 | 619.59 | 450 | ausente |
| HZSM-5 ^a | 1224 | 1090 | 546 | 795 | 622 | 454 | ausente |
| HZSM-5 ^b | 1224 | 1097 | 546 | 796 | 622 | 452 | ausente |
| *Nb(x)NH ₄ ZSM-5 | 1224 | 1095 | 546 | 802 | | 453 | 909 940 |
| *Nb(x)HZSM-5 ^a | 1223 | 1093 | 546 | 794 | | 451 | |
| *Nb(x)HZSM-5 ^b | 1226 | 1090 | 547 | 796 | | 455 | |

^a amostra calcinada a 550°C; ^b amostra calcinada a 600°C. * media aritmética de ν entre as amostras.

Os demais espectros, abordando todas as modificações de NH₄ZSM-5, inclusive nas condições de tratamento a 550 e 600°, estão ilustrados nas **Figuras de 71 a 73**.

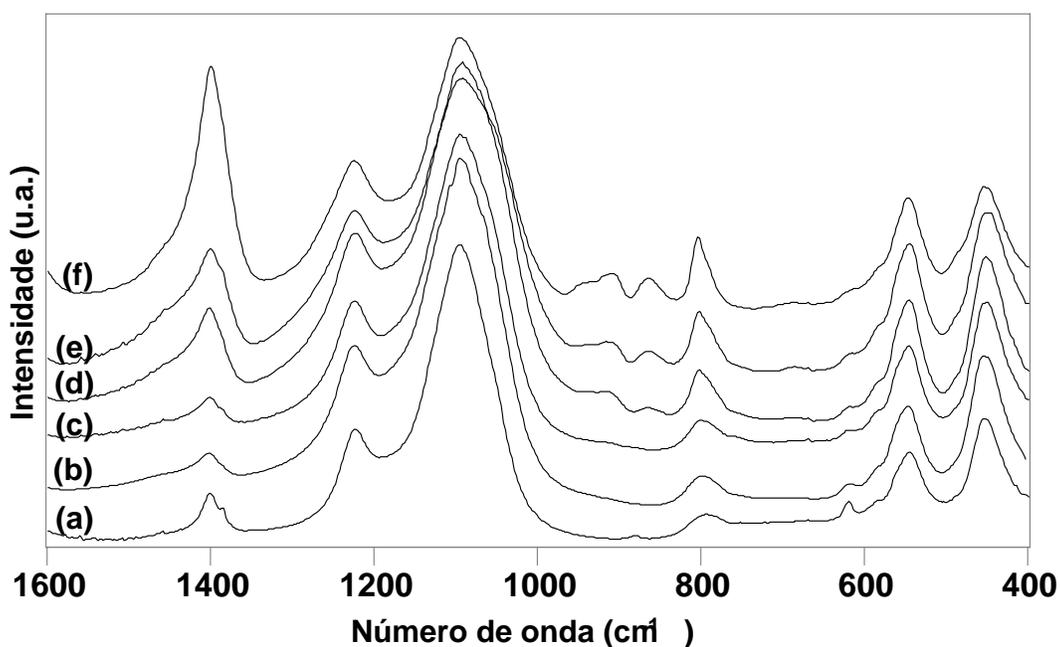


Figura 71. Espectro FTIR da região de 1600-400 cm^{-1} para zeólita (a) $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, (b) $\text{Nb(2)NH}_4\text{ZSM-5}$, (c) $\text{Nb(5)NH}_4\text{ZSM-5}$, (d) $\text{Nb(10)NH}_4\text{ZSM-5}$, (e) $\text{Nb(15)NH}_4\text{ZSM-5}$ e (f) $\text{Nb(25)NH}_4\text{ZSM-5}$.

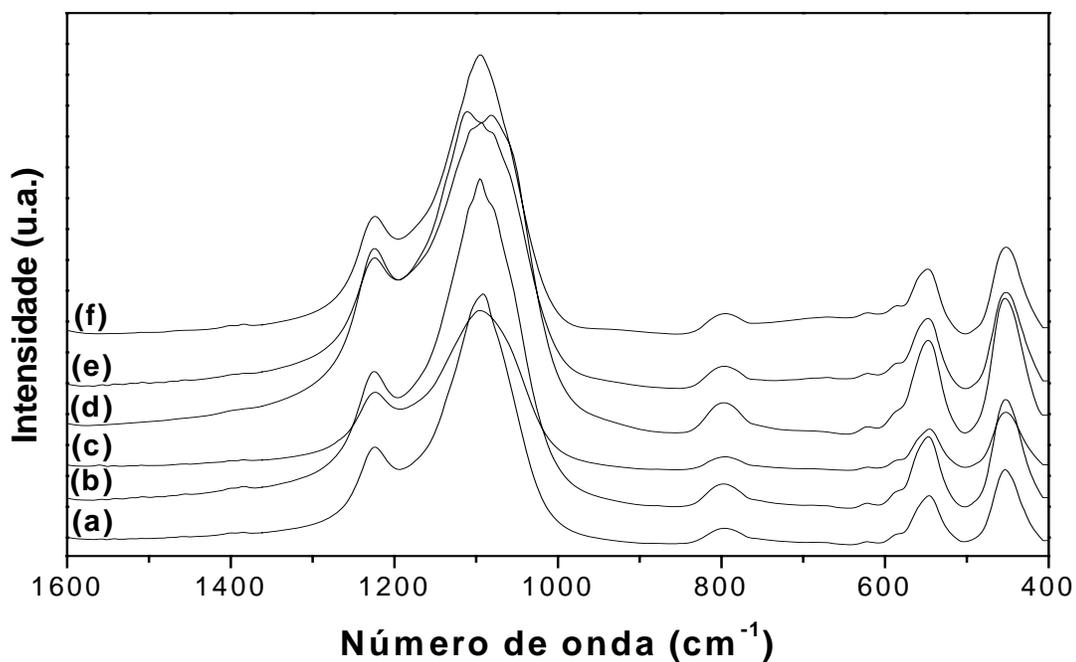


Figura 72. Espectro FTIR da região de 1600-400 cm^{-1} para zeólita (a) HZSM-5 , (b) Nb(2)HZSM-5 , (c) Nb(5)HZSM-5 , (d) Nb(10)HZSM-5 , (e) Nb(15)HZSM-5 e (f) Nb(25)HZSM-5 calcinadas a 550 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

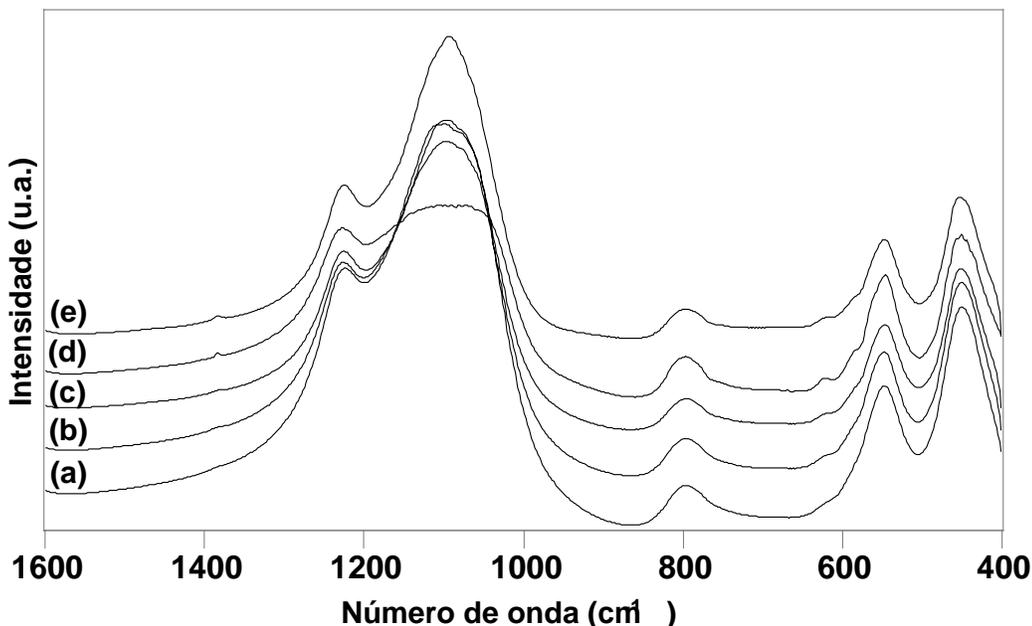


Figura 73. Espectro FTIR da região de 1600-400 cm^{-1} para zeólita (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(10)HZSM-5 (e) Nb(15)HZSM-5 calcinadas a 600 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

4.1.5. Espectroscopia FT-RAMAN

As **Figuras 74** e **75** mostram espectros de FT-Raman para amostras de Nb(x)HZSM-5 calcinadas em 550 e 600 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Uma forte banda em torno de 500-700 cm^{-1} e uma banda alargada entre 850 and 1000 cm^{-1} identificadas em espectros de Nb_2O_5 estão presentes nas zeólitas modificadas e foram descritas por Wachs e colaboradores como sendo: (i) ligação Nb=O terminal (850-1000 cm^{-1}), (ii) estiramento Nb-O em 500-700 cm^{-1} e as seguintes espécies: (iii) NbO_4 (980-990 cm^{-1}), (iiv) NbO_5 (930-950 cm^{-1}) e (v) NbO_6 (630-650 cm^{-1}) de baixa, intermediária e elevada cobertura da superfície, respectivamente.¹⁰⁴ Evidência da incorporação de Nb pode ser também reforçada pela forte banda em 687 cm^{-1} e várias outras, bem mais fracas, na faixa entre 100-300 cm^{-1} encontradas, da mesma forma, no espectro do silicato de nióbio (AM-11) desenvolvido por Rocha et al.¹⁰⁵ Além disso, nas zeólitas Nb(x)HZSM-5, ao contrário do que ocorre com o espectro de Nb_2O_5 puro, aparece uma banda de intensidade intermediária em $\nu \approx 380 \text{ cm}^{-1}$, sendo mais proeminente para a amostra contendo 5% de Nb_2O_5 (Nb(5)HZSM-5), independente da temperatura de calcinação, bem como uma

outra de intensidade mais fraca em 294cm^{-1} , também observadas no espectro da niobiossilicalita (NbS-1).⁴⁹

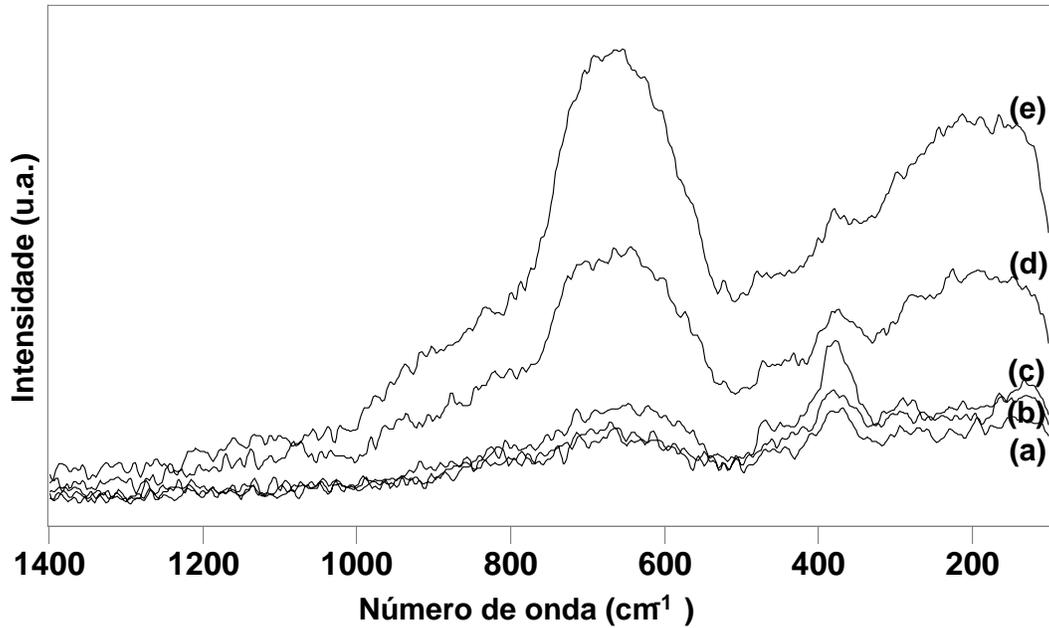


Figura 74. Espectros de FT-Raman da zeólita (a) Nb(2)HZSM-5, (b) Nb(5)HZSM-5, (c) Nb(10)HZSM-5, (d) Nb(15)HZSM-5 e (e) Nb(25)HZSM-5, calcinadas a $550^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

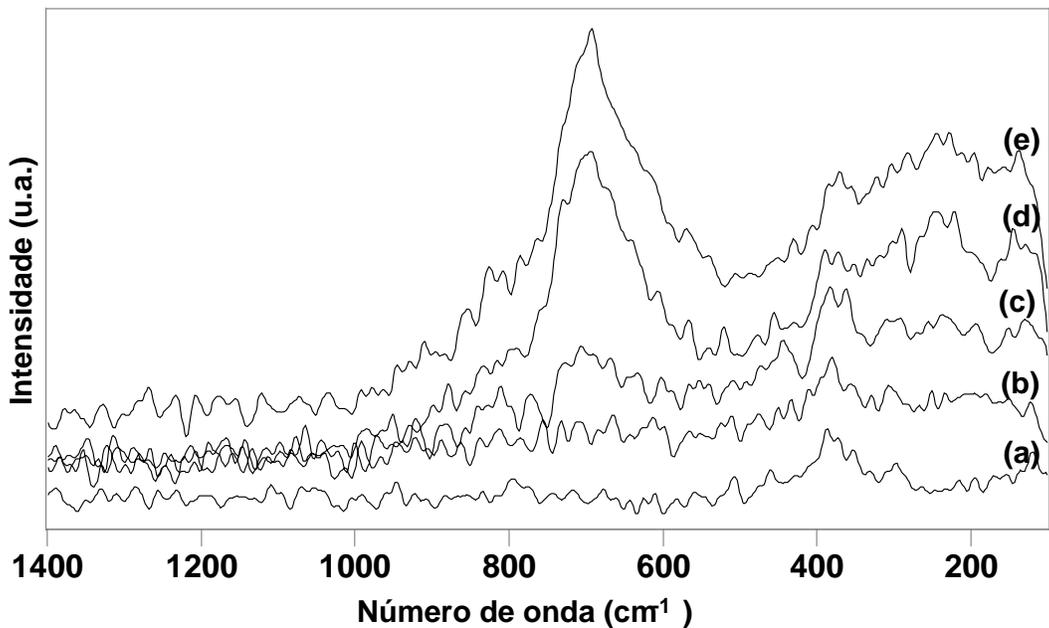


Figura 75. Espectros de FT-Raman da zeólita (a) Nb(2)HZSM-5, (b) Nb(5)HZSM-5, (c) Nb(10)HZSM-5, (d) Nb(15)HZSM-5 e (e) Nb(25)HZSM-5, calcinadas a $600^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

Foi observado também, um aumento na intensidade da banda em 630-650 cm^{-1} (**Figuras 74 e 75**) à medida que se vai acrescentando pentóxido de nióbio na zeólita, sendo mais evidenciado a partir da impregnação com 10% do óxido. Esse fato pode indicar a formação de um excesso de monocamada na superfície da zeólita ZSM-5, conforme descreve Wachs et al.¹⁰⁴

4.2.7. Caracterização dos Sítios Ácidos

Os sítios ácidos das zeólitas Nb(x)HZSM-5 com x = 2 e 5% foram caracterizados através do método de pré-adsorção de piridina em fase gasosa e comparados com os sítios da zeólita de partida, HZSM-5. A **Tabela 21** mostra o número total (n_T) de sítios ácidos desses sólidos determinado pela normalização dos dados obtidos das curvas de TG/DTA. As curvas de TG e DTG mostraram a perda de massa devido a dessorção química, sendo destacado como piridina quimicamente adsorvida, moléculas dessorvidas desde a temperatura de 100° C e, do mesmo modo, em temperaturas superiores a 300°C¹⁰⁹ conforme sugerido na curva de DTA.

Tabela 21. Número de sítios ácidos das zeólitas calculados por TG/DTG.

| Amostra | ativação | $n_T(\text{mmol g}^{-1})^a$ | $n_T(\text{mmol g}^{-1})^b$ |
|-------------|----------|-----------------------------|-----------------------------|
| HZSM-5 | 450°C/8h | 0,55 | 0,57 |
| Nb(2)HZSM-5 | | 0,48 | 0,48 |
| Nb(5)HZSM-5 | | 0,51 | 0,24 |
| <hr/> | | | |
| HZSM-5 | 550°C/2h | 0,58 | 0,71 |
| Nb(2)HZSM-5 | | 0,75 | 0,78 |
| Nb(5)HZSM-5 | | 0,48 | 0,53 |
| <hr/> | | | |
| HZSM-5 | 600°C/2h | 0,56 | 0,52 |
| Nb(2)HZSM-5 | | 0,59 | 0,46 |
| Nb(5)HZSM-5 | | 0,61 | 0,55 |

^aPiridina dessorvida de 100-800°C; ^bPiridina dessorvida de 300-800°C.

De acordo com a **Tabela 21**, a 450°C, o número de sítios ácidos vai sendo reduzido à medida que aumenta a concentração de Nb na zeólita. Isso acontece tanto no intervalo de temperatura de 100 - 800°C, como naquele que se inicia a 300°C, ambos

finalizando em 800°C. Essa convergência foi constatada, do mesmo modo, com as amostras da Zeolyst quando ativadas nessa temperatura (vide **Tabela 21**); à semelhança do ligeiro aumento apresentado de Nb(2)HZSM-5 para Nb(5)HZSM-5, na coluna que indica o cálculo de n_T para piridina desorvida de 120 - 800°C.

Até 450°C, é a zeólita de partida que aparece com o maior número de sítios ácidos (0,57 mmol g⁻¹), tendo uma diminuição desse número com o teor crescente de Nb₂O₅ na zeólita, caindo para cerca de 0,24 mmol g⁻¹ com Nb(5)HZSM-5. Entretanto, é na ativação a 550 °C que a zeólita HZSM-5 desponta com um maior número de sítios ácidos (0,71 mmol g⁻¹), indicando que entre as temperaturas testadas, a calcinação a 550 °C mostra ser um bom método para ativar essa zeólita, visto promover um considerável aumento de acidez (cerca de 20 %) quando comparado com as demais condições de ativação. Já a calcinação a 600°C promove perda de acidez para a zeólita citada (HZSM-5), provavelmente causado pelo efeito de desidroxilação e/ou desaluminização na matriz zeolítica nessa temperatura mais alta. Ainda assim, os resultados da **Tabela 21** apontam que a adição de 5 % de Nb₂O₅ na zeólita implica num sólido mais ácido. Este reforço é, provavelmente, devido à interação da base com os sítios do pentóxido formado.

Outrossim, a forte interação da piridina com os sítios de Nb(2)HZSM-5 ($n_T \approx 0,78$ mmol g⁻¹) em 550 °C, exibida, da mesma forma, pela amostra da Zeolyst impregnada com 2 % de Nb₂O₅, pode ser explicada em termos da pequena quantidade de óxido (2%) adicionada quando comparada a 5 % em Nb(5)HZSM-5, que, nesse caso, poderia estar contribuindo para bloquear os poros da zeólita, dificultando o acesso da base a esse sítios. Ainda que, em 550 °C, a calcinação desses materiais não seja suficiente para eliminação completa das espécies decompostas do oxalato na estrutura zeolítica (conforme análise térmica), foi a ativação nessa temperatura que resultou em melhores resultados de acidez.

Nos espectros de infravermelho (**Figuras 76 a 78**) obtidos após adsorção de piridina sobre as zeólitas, foram identificadas como relevantes absorções na região da piridina, três bandas intensas, além de dois ombros nas diversas condições de tratamento (450 – 600 °C), sendo descritas na **Tabela 22** de acordo com o provável tipo de interação dos sítios ácidos com a base.

Tabela 22. Freqüências vibracionais de Infravermelho na região da piridina adsorvida ($1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) sobre zeólitas Nb(x)HZSM-5, $x = 2$ e 5% de Nb₂O₅ e sua respectiva zeólita de partida.

| ligação de hidrogênio (cm^{-1}) | ligação coordenada (cm^{-1}) | íon piridínio (cm^{-1}) |
|---|--|---------------------------------------|
| ≈ 1445 (intensa) | 1454 – 1462 (ombro) | ≈ 1491 (intensa) |
| 1610-1630 (ombro) | ≈ 1580 (baixa Intensidade) | ≈ 1540 (intensa) |

Drago e colaboradores,³⁹ investigando a acidez de uma zeólita do tipo ZSM-5, ativada a 450°C , através de experimentos calorimétricos, observaram as bandas na região entre $1624 - 1450\text{ cm}^{-1}$. Ademais, quando as amostras derivadas da Zeolyst foram submetidas à adsorção de piridina gasosa, foram assinalados por espectroscopia de infravermelho dois tipos de sítios ácidos, sendo um de Brønsted (íon piridínio em 1543 e 1491 cm^{-1}) e o outro de ligação de hidrogênio (aduto de piridina identificado no pequeno ombro em ≈ 1624 e banda em $\approx 1445\text{ cm}^{-1}$), independente da temperatura de calcinação. No entanto, com as amostras derivadas de NH₄ZSM-5 (FCC/Petrobrás), foi também observada uma absorção, ainda que tímida, na região de $1454\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$; em alguns casos, a banda em $\approx 1445\text{ cm}^{-1}$ parece ter desdobrado, ou seja, aparece como um dublete, levando a crer da existência de sítios ácidos do tipo Lewis nesses sólidos (**Figuras 76-78**). Observando os espectros das amostras em 450°C (**Figura 76**), a absorção relacionada à piridina coordenada ($\approx 1458\text{ cm}^{-1}$) vai diminuindo de intensidade à medida que se vai acrescentando óxido na zeólita; já a 550°C , ela parece mais proeminente na zeólita Nb(2)HZSM-5 e, a 600°C , parece exibir intensidade semelhante em todas as amostras. Esse fato parece corroborar como os dados de acidez demonstrados na **Tabela 21**, sugerindo que a presença de maior ou menor quantidade de sítios de Lewis deve estar influenciando no resultado de acidez dos sólidos aqui analisados.

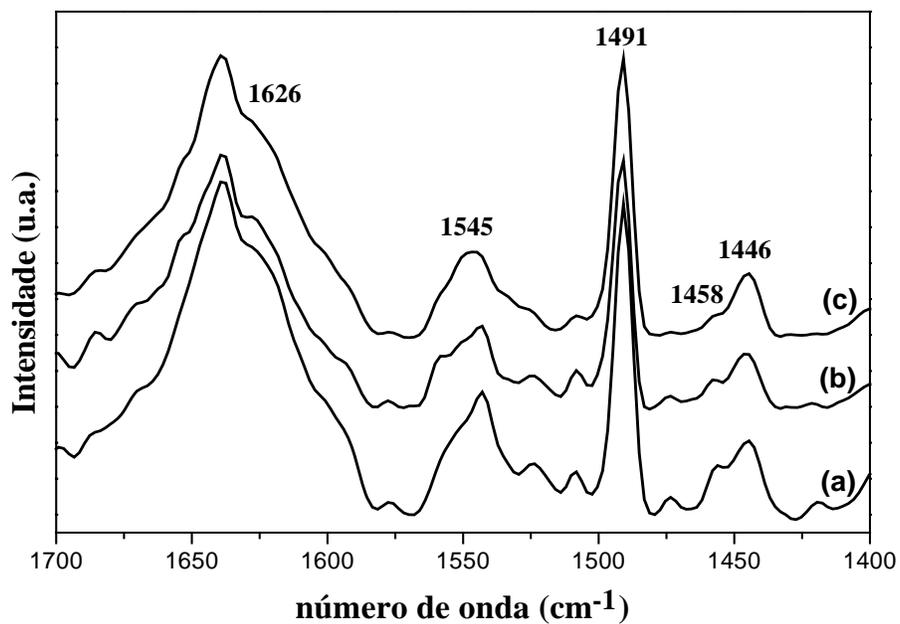


Figura 76. Espectros de FTIR após adsorção de piridina nas zeólitas:(a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 450°C/2h.

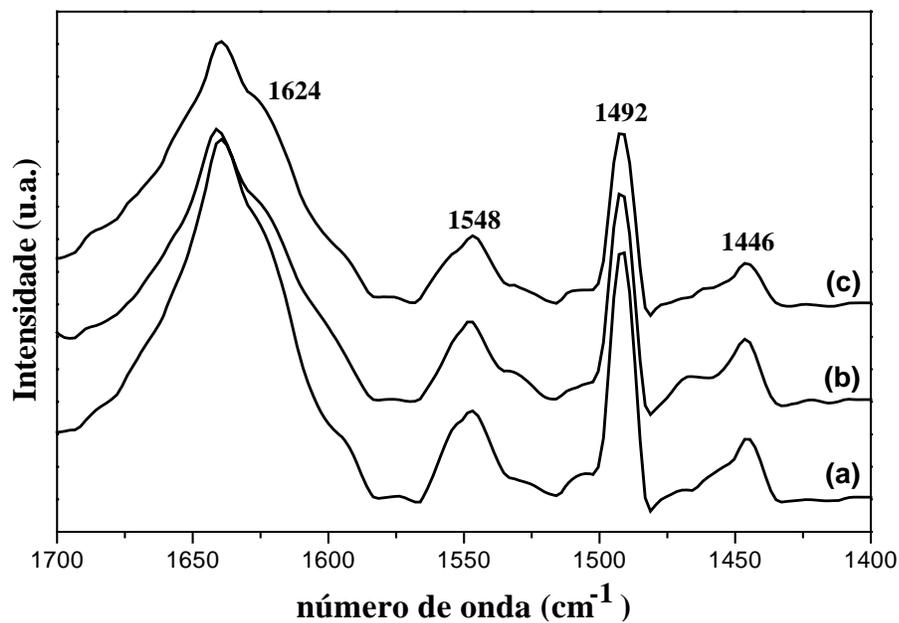


Figura 77. Espectros de FTIR após adsorção de piridina nas zeólitas: (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 550°C/2h.

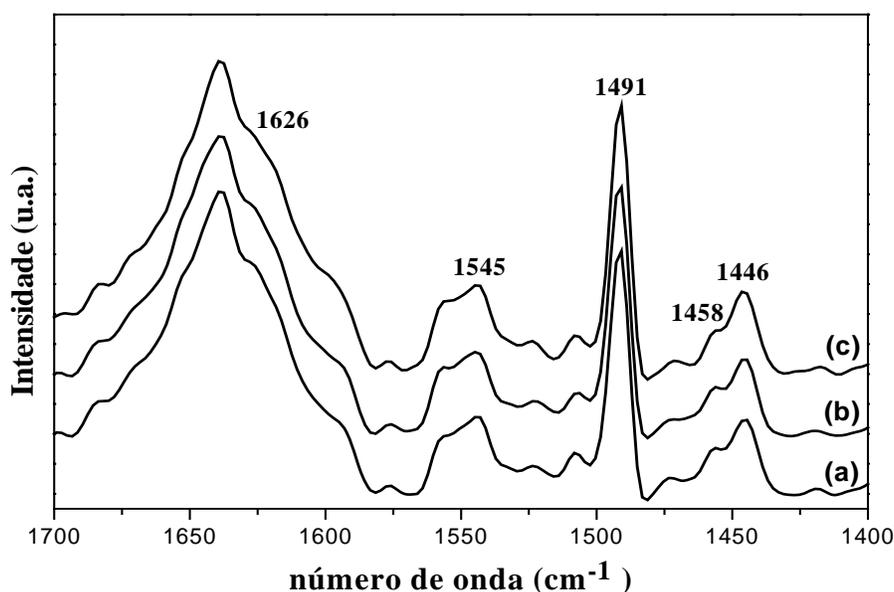


Figura 78. Espectros de FTIR após adsorção de piridina nas zeólitas: (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 600°C/2h.

Comparando a densidade de Al da rede das amostras com o número total de sítios ácidos calculados por termogravimetria, verificou-se que em 550 °C, o valor do número total de sítios encontrados ($\approx 0,71$ mmol/g) para HZSM-5 não foi tão diferente do conteúdo de Al da rede, calculado em 0,7549 mmol/g, sugerindo que nessa ativação, a base tem melhor acesso aos sítios ácidos da zeólita de partida. Quando é expresso em termos da razão de piridina adsorvida por átomos de Al, isto representa 0,9404 e, de acordo com a **Tabela 21**, esse valor cai para 0,6981 com a zeólita que contém maior teor de Nb indicando que, provavelmente, as espécies de Nb₂O₅ podem estar impedindo o acesso a esses sítios; embora no caso de Nb(2)HZSM-5 ($\approx 0,75$ mmol/g) se tenha atingido uma razão de 100%, por razões outrora explicadas acima. Maior disparidade ocorre quando as amostras são ativadas a 450 °C, chegando a uma razão de piridina adsorvida por átomos de Al de 0,3179 que pode ser explicado pelo bloqueios de poros por produtos intermediários da decomposição térmica do complexo oxalato amoniacal de nióbio não eliminados nessa temperatura.

As curvas de DTG da dessorção de piridina das amostras são mostradas a seguir, confirmando os resultados de acidez apresentados em cada tratamento: 450 °C (**Figura 79**), 550 °C (**Figura 80**) e 650 °C (**Figura 81**).

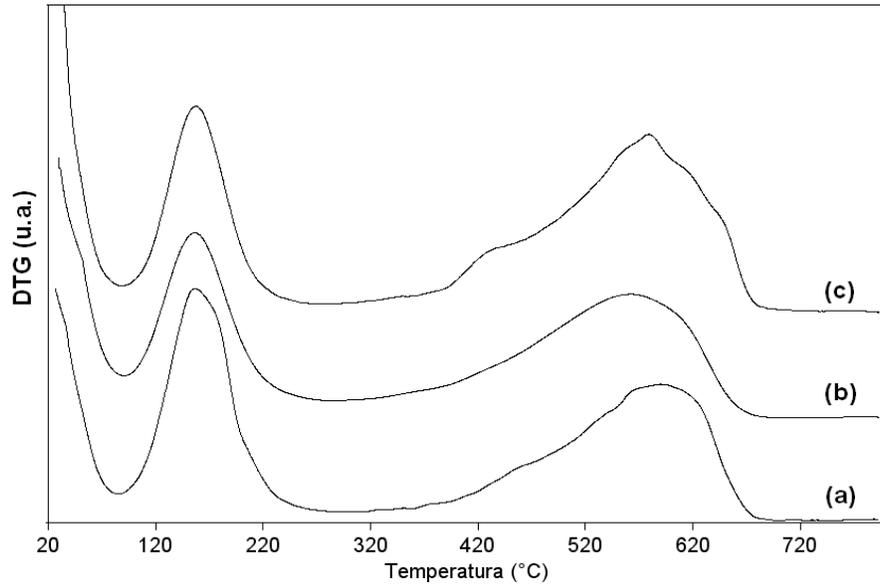


Figura 79. Curvas de DTG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 450°C/8h.

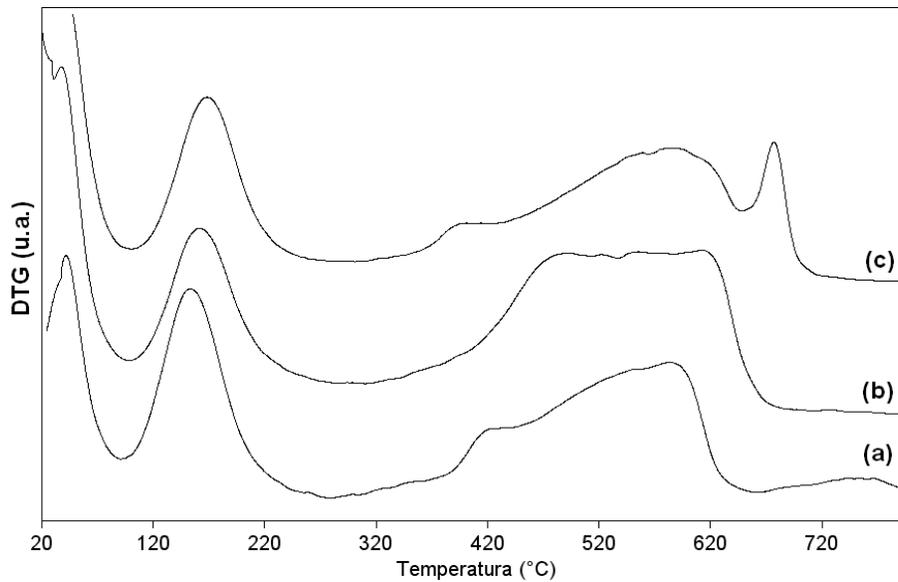


Figura 80. Curvas de DTG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 550°C/2h.

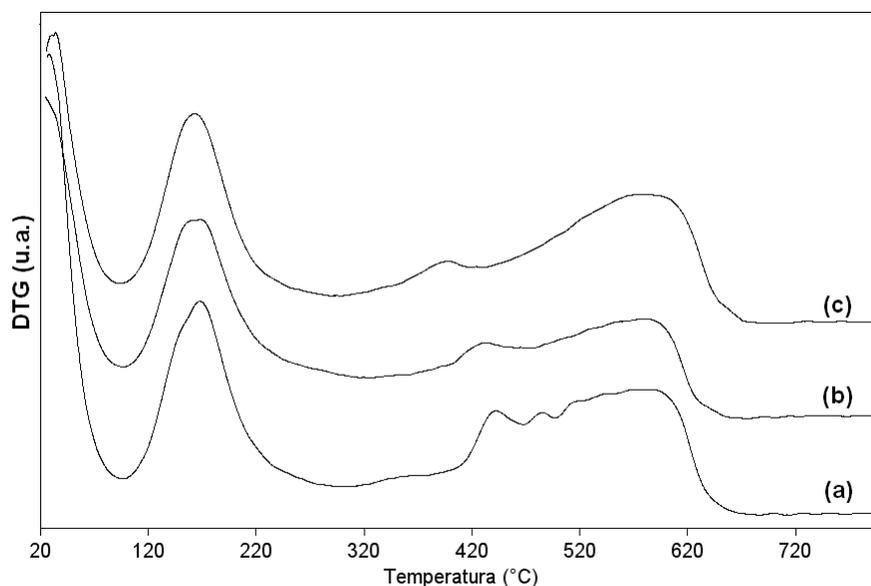


Figura 81. Curvas de DTG das amostras (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5 e (c) Nb(5)HZSM-5 calcinadas a 600°C/2h.

Quando essas curvas são comparadas com àquelas exibidas pelas amostras da Zeolyst (**Figura 82**), mesmo entre os materiais de partida, verifica-se um deslocamento dos máximos de temperatura para valores mais baixos, quer seja com relação aos sítios mais fracos ou mais fortes; indicando ocorrência de ligeira queda no número de sítios mais fortes. Contudo, esses sítios parecem estar sendo compensados e/ou auxiliados por uma pequena fração de sítios de Lewis assinalados (FT-IR e DTG) para essas amostras, os quais reforçam a sua acidez em cada situação correspondentemente. A saber, em 450°C, HZSM-5 da FCC/Petrobrás, exibiu $n_T = 0,57 \text{ mmol g}^{-1}$ relativos aos sítios fortes, contra 0,46 mmol g^{-1} da Zeolyst e 0,71 contra 0,42 mmol g^{-1} em 550°C. De certa forma, as curvas de DTG dessas amostras (**Figura 82**, em preto) sugerem um aclave da curva a partir de $\approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$, tendo até a aparência de um novo fenômeno na faixa entre 400 – 500°C, que pode estar relacionado à contribuição de Lewis.

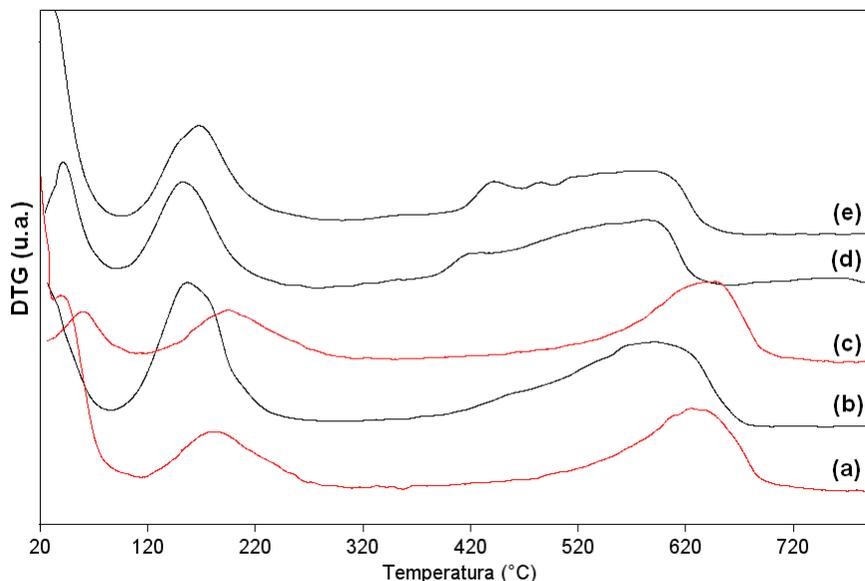


Figura 82. Curvas de DTG das zeólitas ZSM-5 protônicas derivadas da Zeolyst (em vermelho) e da FCC/Petrobrás (em preto) quando calcinadas em (a) e (b) 450, (c) e (d) 550 e (e) 600°C.

4.2.8. Testes Catalíticos

a) Dessulfurização

Os sistemas Nb(x)HZSM-5 preparados a partir da zeólita ZSM-5 da Petrobrás, foram também testados em processo de dessulfurização, sendo avaliados na adsorção de enxofre de uma solução modelo contendo tiofeno em solvente *n*-octano. Os experimentos de adsorção foram realizados num sistema em refluxo contendo 0,1 g do catalisador (devidamente ativado a 300 °C/4h) e 10 mL do combustível modelo com concentração de 1155 ppm de S em massa, sob forte agitação. Todas as amostras foram calcinadas a 550 °C/2h, com exceção de CuHZSM-5, calcinada a 450 °C/8h.

A **Tabela 23** resume as análises elementares dos catalisadores por ICP-AES, e do teor de enxofre da gasolina por fluorescência de raios X (FRX), além dos resultados preliminares da quantidade de enxofre removido da solução. A **Figura 83** mostra também um gráfico que apresenta a quantidade de enxofre removida em função do teor de Nb crescente na zeólita.

Tabela 23. Análise química por FRX da concentração de enxofre (S) na solução.

| Amostra | ICP-AES | FRX de S (em massa) | |
|---------------|---------|----------------------------|------------------|
| | Nb (%) | Teor de S na solução (ppm) | Remoção de S (%) |
| HZSM-5 | 0 | 809,1 | 29,9 |
| Nb(2)HZSM5 | 1,4 | 618,3 | 46,5 |
| Nb(5)HZSM5 | 3,4 | 532,5 | 53,9 |
| Nb(15)HZSM5 | 10,5 | 557,4 | 51,7 |
| Nb(25)HZSM-5 | 17,5 | 630,5 | 45,4 |
| CuHZSM-5 | 0 | 512,8 | 55,6 |
| CuNb(2)HZSM-5 | 1,4 | 520,3 | 54,9 |

Nota. Adsorvente = 0,10 g; solução modelo = 10 mL; concentração de S = 1155 ppm; Temperatura = 80 °C; tempo de contato = 4 h.

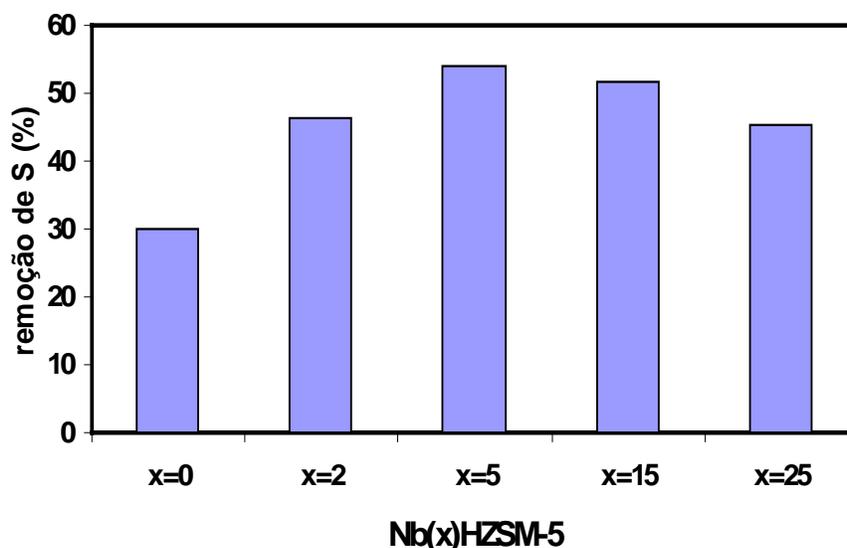


Figura 83. Gráfico da variação da quantidade de S (%) removida da zeólita Nb(x)HZSM-5 calcinada a 550 °C/2h.

De acordo com a **Tabela 23**, as zeólitas modificadas, Nb(x)HZSM-5, apresentaram adsorção de S superior à da zeólita de partida. A remoção inicial, com Nb(2)HZSM-5, aproxima-se de 46,5 % de S, enquanto que na zeólita não modificada esse valor permanece em 29,9 %. As zeólitas impregnadas com 5 e 15 % de Nb₂O₅ apontaram melhores propriedades de adsorção, semelhante ao comportamento

apresentado pelas zeólitas Nb(x)HZSM-5 derivadas da Zeolyst impregnadas com 5 e 13% de Nb₂O₅, respectivamente. Isto ajuda a reforçar que a presença do óxido na zeólita tem uma ação relevante na remoção de enxofre em meio orgânico.

Como se pode ver (**Figura 84**), em impregnação $\geq 15\%$ de Nb₂O₅, o desempenho do sólido começa a diminuir. Isso pode ser atribuído a um excesso da monocamada do óxido formado nessas concentrações mais altas, conforme dados estruturais de DRX e espectroscopia FT-Raman.

O gráfico adiante (**Figura 84**) mostra a zeólita Nb(2)HZSM-5 ao lado de uma zeólita que sofre troca iônica com o íon cobre e também da mesma impregnada com 2% de Nb₂O₅. O catalisador Cu-ZSM-5 foi preparado a partir de NH₄ZSM-5 (FCC/Petrobrás) por troca iônica com solução de cloreto de cobre, CuCl₂, à temperatura de 50°C. Quando ZSM-5 é trocada com o íon cobre, ela manifesta maior atividade na remoção de S, cerca de 85 % superior à do catalisador de partida (**Tabela 23**), ou seja, a presença do Cu parece exercer influência sobre a eficiência do processo de dessulfurização. Yang e colaboradores⁶⁵ têm descoberto uma classe de adsorventes altamente seletivos para remoção de S na qual incluem zeólitas contendo cátion de cobre ou prata preparadas pelo procedimento de troca iônica.⁶¹ Nelas, os compostos tiofênicos se ligam seletivamente por complexação π . Resultados do estudo indicaram que essas zeólitas de Cu⁺ e Ag⁺ podem adsorver tiofeno preferencialmente sobre benzeno e destacou que o Cu⁺ se liga mais fortemente ao tiofeno, isto porque há uma certa doação de carga dos elétrons do orbital π do tiofeno para o orbital s do metal (conhecido como doação σ) e, simultaneamente, retro-doação dos elétrons d do metal para o orbital π^* (orbital antiligante π) do tiofeno (conhecido como retro-doação π), sendo que a predominância de ligação com o tiofeno é de doação σ , ao invés de retro-doação, que é mais importante na adsorção do benzeno.

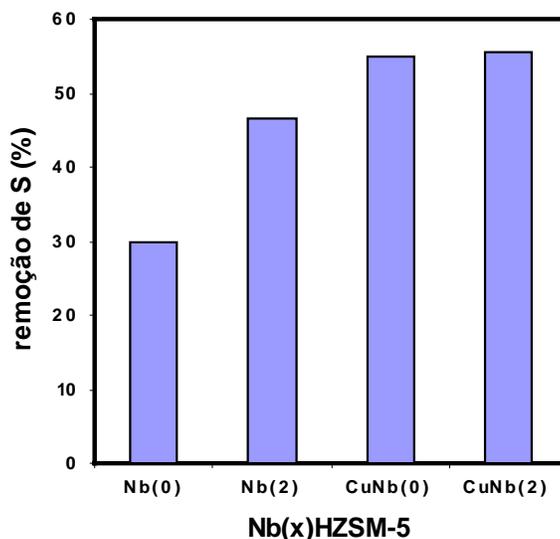


Figura 84. Comparação da variação da quantidade de S (%) removida entre as zeólitas: HZSM-5, Nb(2)HZSM-5, CuHZSM-5, CuNb(2)HZSM-5.

Com relação à adição de 2% de Nb_2O_5 à zeólita ZSM-5 contendo cobre, foi atribuído ao catalisador uma atividade ligeiramente menor, porém, adsorção de enxofre 83,6 % superior à do catalisador puro e, do mesmo modo, cerca de 28,1% acima deste impregnado com nióbio: Nb(2)HZSM-5, sem a presença do Cu.

Além disso, o gráfico (**Figura 85**) que compara a atividade de HZSM-5 calcinada a 450 °C de ambos os fabricantes (Zeolyst e FCC/Petrobrás), revelou que o catalisador originado da Petrobrás manifestou melhores propriedades de adsorção.

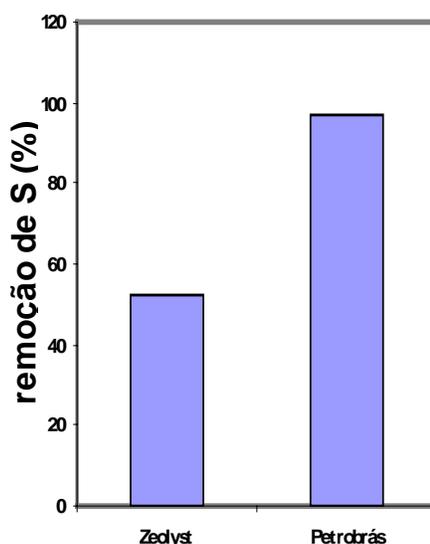


Figura 85. Comparação da variação da quantidade de S (%) removida entre as zeólitas HZSM-5 de dois fabricantes: Zeolyst e FCC/Petrobrás calcinadas a 450 °C/8h.

b) Esterificação do Ácido Oléico

As propriedades catalíticas dos sistemas Nb(x)HZSM-5 foram também avaliadas na produção de monoalquil éster (biodiesel) obtido a partir da reação de esterificação de ácido oléico com etanol, à temperatura de 100 °C (sob refluxo). Os produtos da conversão do ácido oléico foram analisados por espectroscopia de RMN ^1H .

O gráfico abaixo (**Figura 86**) mostra os resultados de rendimento do éster oleato de etila (conversão) em função da variação da concentração de Nb₂O₅ na zeólita num período de 4 horas, usando uma razão molar álcool:ácido igual a 15.

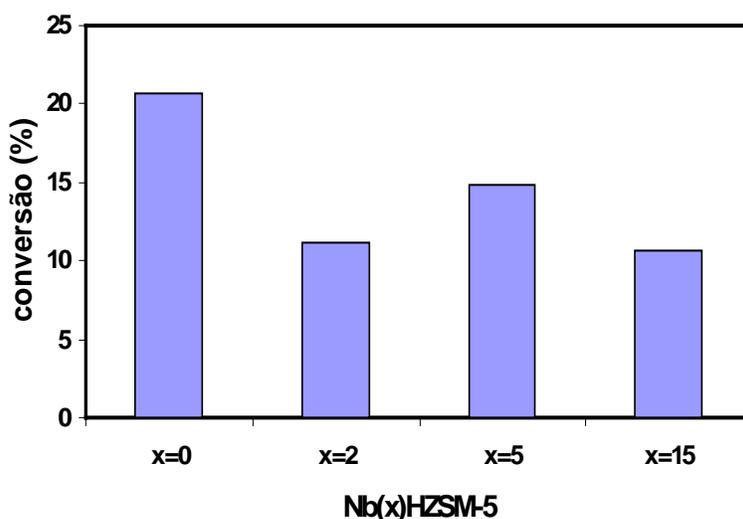


Figura 86. Conversão da reação de esterificação do ácido oléico em 4h catalisada pelas zeólitas Nb(x)HZSM-5 calcinadas a 550 °C/2h.

O gráfico indica baixos rendimentos do éster ($\leq 21\%$), tanto para HZSM-5, quanto para as amostras modificadas. Melhor atividade catalítica foi observada para o catalisador de partida. Após a impregnação da zeólita, ocorre uma diminuição da conversão do ácido, apresentando um máximo de conversão à medida que aumenta a porcentagem de Nb₂O₅ no suporte, atingindo rendimento máximo quando acrescentado 5% de Nb₂O₅ e, depois tornando a cair com o teor de 15%. Ao realizar testes de esterificação com um maior excesso da concentração de álcool (álcool:ácido = 30), curiosamente se observa maior diminuição do rendimento do éster, embora se saiba que a produção de éster pode ser incrementada com o aumento da concentração de álcool ou ácido.⁷⁵ Gráficos desses testes

realizados com HZSM-5 e Nb(2)HZSM-5 numa razão álcool:ácido iguais a 15 e 30, são exibidos na **Figura 87**. Provavelmente esta desativação se daria em função da diluição do ácido oléico, ou seja, há um excesso de álcool na superfície do sólido (e/ou poros) e como consequência, o álcool concorre com o ácido oléico na interação com os sítios ativos do catalisador.¹¹⁴

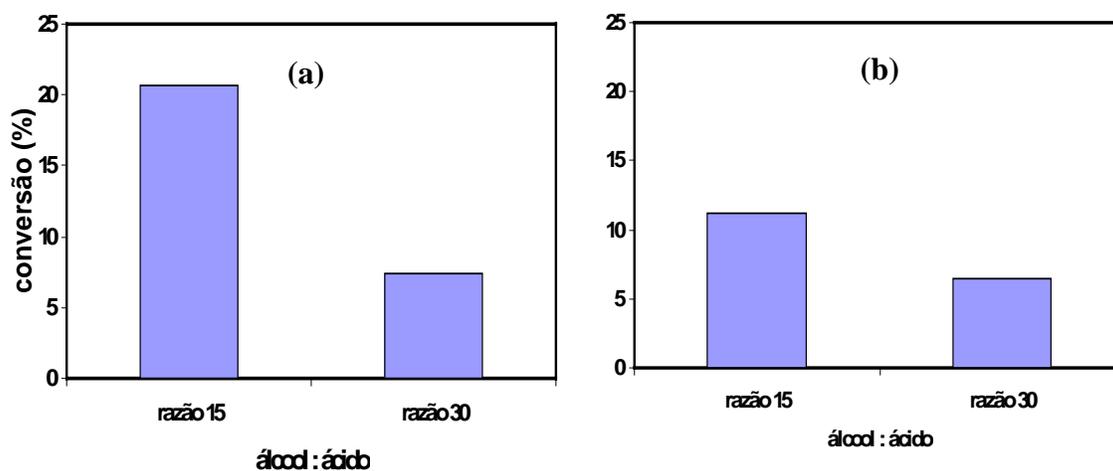


Figura 87. Conversão da reação de esterificação do ácido oléico em 4h catalisada pelas zeólita (a) HZSM-5 e (b) Nb(2)HZSM-5 calcinadas a 550 °C/2h, com razão álcool:ácido = 15 e 30.

Variando as condições de tempo da reação, por exemplo, por 24 horas (**Figura 88**), essa tendência se mantém com o uso das amostras com Nb, e há um aumento da conversão ao produto. No caso de Nb(2)HZSM-5 atinge uma conversão próxima a 50 % (**Figura 88, b**) na razão menor (álcool:ácido = 6) e empregando o catalisador de partida, o rendimento surpreendente de $\approx 78\%$ (**Figura 88, a**).

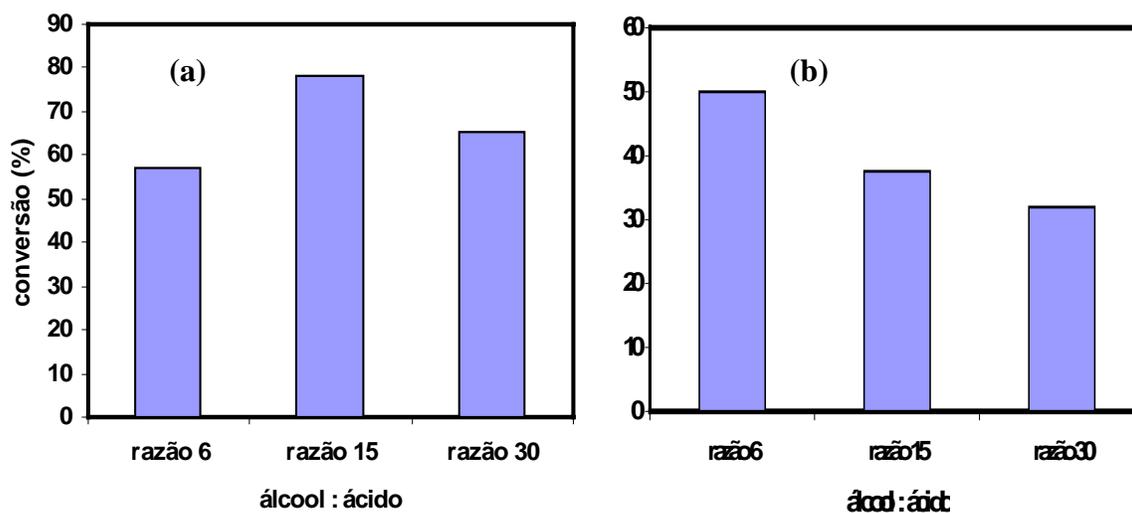


Figura 88. Conversão da reação de esterificação do ácido oléico em 24h catalisada pelas zeólita (a) HZSM-5 e (b) Nb(2)HZSM-5 calcinadas a 550 °C/2h.

Após troca iônica com cobre e posterior impregnação com 2% de Nb₂O₅ no catalisador de partida, este foi submetido à reação de esterificação. O rendimento da reação em 24 horas foi comparado com o catalisador Nb(2)HZSM-5 e HZSM-5 puro (**Figura 89**) nas razões molares álcool:ácido iguais a 6, 15 e 30.

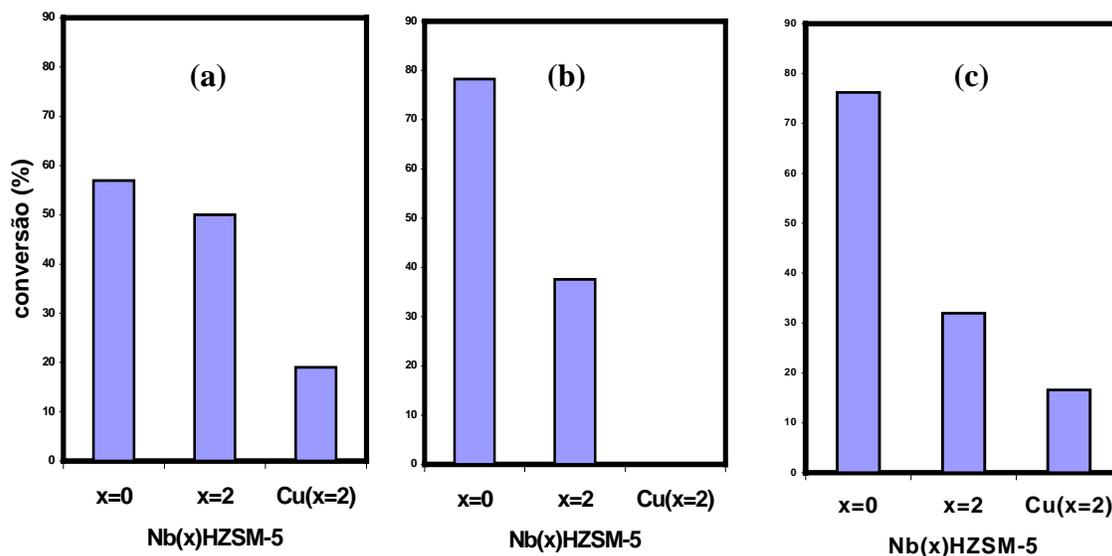


Figura 89. Conversão da reação de esterificação do ácido oléico em 24h catalisada pela zeólitas HZSM-5, Nb(2)HZSM-5 e CuNb(2)HZSM-5 calcinadas a 550 °C/2h com razão molar álcool:ácido iguais a (a) 6, (b) 15 e (c) 30, respectivamente.

Nos testes envolvendo as razões molares álcool e ácido = 15 e 30, a atividade dos catalisadores foi semelhante, com ligeiras diferenças de conversão. Porém, fica claro que a presença do cobre diminui a eficiência do processo de esterificação, assim como a incorporação de Nb, confirmando os resultados de acidez apresentados anteriormente para essas zeólitas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Conclusões

Os resultados da análise química e estrutural para os catalisadores derivados de ZSM-5 da Zeolyst, mostraram que o procedimento de calcinação a 550°C com permanência de 2 horas é o mais efetivo para a ativação das zeólitas modificadas com Nb, apresentando os melhores resultados relativos à retenção das propriedades texturais desses materiais, bem como a efetiva eliminação da parte orgânica e água quimicamente ligada e/ou ocluída nos seus poros. Com relação aos catalisadores originados da ZSM-5 do outro fornecedor (FCC/Petrobrás), a calcinação em 600 °C/2h seria o procedimento de ativação mais eficiente. As curvas de TG/DTG/DTA das amostras modificadas com Nb indicaram dois fenômenos exotérmicos: um próximo a 600°C atribuído à decomposição oxidativa do oxalato amoniacal de nióbio e outro em torno de 1375°C relativo a uma transição de fase do H-Nb₂O₅.

A análise dos parâmetros de superfície obtida através das isotermas de adsorção de nitrogênio revelou que tanto a área (BET) superficial quanto o volume de poro, vão reduzindo gradualmente com o aumento da quantidade de Nb na zeólita, atingindo valores máximos para a zeólita impregnada com 3,4% de nióbio e diminuindo acima deste valor. Isto pode ser devido ao fato de que o Nb presente sob a forma de pentóxido de nióbio pode estar bloqueando os orifícios e cavidades da zeólita.

Mediante o uso da técnica de polarização cruzada (CP-MAS) foi possível demonstrar a presença de sítios defeituosos na estrutura das zeólitas derivadas de ZSM-5 (Zeolyst). Estes sítios defeituosos (grupos silanóis) foram evidenciados pelos espectros de MAS-RMN ²⁹Si pela linha de ressonância em aproximadamente -98 ppm que se somou às atribuições de Si(0Al) e Si(1Al ou 1Nb) às linhas -110, -107 e -100 ppm, respectivamente. Além disso, os resultados das análises de MAS-RMN ²⁹Si indicaram que a adição de nióbio na zeólita NH₄ZSM-5 evitou a desaluminização da sua estrutura no decorrer do tratamento térmico.

A análise de adsorção de piridina em fase gasosa, associada à espectroscopia no infravermelho (FT-IR), mostrou que tanto a zeólita de partida do fabricante Zeolyst quanto as amostras modificadas com nióbio, apresentaram sítios de Brønsted e sítios de ligação de hidrogênio, concordando com o estudo realizado por Drago com uma zeólita HZSM-5 contendo diferente razão Si/Al. Entretanto, nas amostras da Petrobrás, foi identificada pelas curvas de TG/DTG e análises FT-IR, a presença de sítios ácidos de Lewis, confirmada pela banda em $\approx 1458 \text{ cm}^{-1}$, atribuído à piridina coordenada. Também foi caracterizado nos materiais contendo 2 e 5 % de Nb_2O_5 uma maior acidez quando comparadas às suas correspondentes nas amostras derivadas da Zeolyst. A quantificação dos sítios da zeólita HZSM-5 analisados por análises térmicas por dessorção (TG/DTG) não refletem os mesmos valores reportados pelo método Cal-Ad desenvolvido por Drago et al na investigação da HZSM-5. Provavelmente, a explicação está no uso de diferentes temperaturas em cada experimento.

Há também um registro da variação de acidez de acordo com a temperatura de ativação das amostras, sendo que para a zeólita de partida da Zeolyst, foi observada maior acidez quando tratada a 450°C , caindo progressivamente quando ativada a 550°C , de duas para 8 horas. Com relação as amostras da Petrobrás, maior número de sítios ácidos foi conquistado a 550°C , seguido de 600°C . De uma maneira geral, as zeólitas modificadas apresentaram acidez inferior a HZM-5, independentemente da temperatura de ativação as quais foram submetidas. Os dados espectroscópicos (FT-IR e FT-Raman) sugerem a presença do metal Nb, bem como de um excesso da monocamada do óxido de nióbio na superfície do suporte zeolítico em sistemas com teor acima de 15% do óxido.

As análises de FRX indicaram que a adsorção de tiofeno sobre os catalisadores modificados foi bem superior ao do catalisador de partida. As zeólitas impregnadas com 5 e 15 % de Nb_2O_5 apontaram melhores propriedades de adsorção, semelhante ao comportamento apresentado pelas zeólitas $\text{Nb}(x)\text{HZSM-5}$ derivadas da Zeolyst impregnadas com 5 e 13% de Nb_2O_5 , respectivamente. Isto ajuda a reforçar que a presença do óxido de nióbio na zeólita tem uma ação relevante na remoção de enxofre em meio orgânico. Entretanto, essa ação foi limitada com o aumento do teor de Nb_2O_5 , já que foi

observada uma queda na adsorção a partir de 15 %, sendo explicada pelo excesso da monocamada do óxido formado nessas concentrações mais altas, conforme dados estruturais de DRX e espectroscopia FT-Raman.

Finalmente, foi mostrado que entre as amostras modificadas, a melhor conversão na esterificação do ácido oléico ocorre com Nb(5)HZSM-5, apresentando quase o dobro de conversão quando comparado aos demais teores de Nb₂O₅. Isto configura, mais uma vez, ainda que exibindo baixíssimos rendimentos, que nos sistemas suportados, a atividade decorre de um aumento dos sítios catalíticos dispersos na superfície até um certo limite da concentração de Nb, ou seja, com 5% em massa, as espécies de Nb₂O₅ no limite da cobertura da monocamada apresentam-se mais ativas, corroborando os resultados da dessulfurização.

Perspectivas

Mediante todas essas considerações, vê-se que o estudo realizado até o momento com os sistemas ZSM-5 contendo Nb contribui significativamente nas propriedades das zeólitas modificadas com o pentóxido de nióbio. Porém, faz-se necessário aprimorar o conhecimento dessas espécies. E nesse intuito, sugerem-se as seguintes propostas:

- ◆ comparar os sistemas Nb(x)ZSM-5 com outro sistema em que o Nb está incorporado na estrutura da zeólita HZSM-5 via síntese hidrotérmica direta;
- ◆ avaliar o desempenho dos catalisadores mediante testes catalíticos de dessulfurização da gasolina, variando os parâmetros de tempo, pressão e temperatura;
- ◆ analisar a acidez dos catalisadores utilizando o método Cal-Ad, o qual permite obter dados termodinâmicos tais como entalpia, constante de equilíbrio e quantidade de sítios ácidos para cada tipo de sítio ativo presente no sólido;
- ◆ comparar as propriedades dos sistemas em estudo com os sistemas já preparados no LabCat envolvendo Nb.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

1. Giannetto, G.; *Zeólitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*; Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, **1990**.
2. Breck, D. W.; *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons Inc: New York, **1974**.
3. Higgins, J. B.; em Heaney, P. J.; Prewitt, C. T.; Gibbs, G. V. (Ed.); *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, Book Crafters Inc., Washington, D. C., **1994**.
4. Mascarenhas, A. J. S.; Oliveira E. C.; Pastore, H. O.; *Química Nova na Escola*, **2001**, Ed. Especial, 25.
5. Guisnet, M.; Ribeiro, F. R.; *Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise*, Ed. Fund. Calouste Gulbenkian: Lisboa, **2004**.
6. Weitkamp, J.; *Solid State Ionics*, **2000**, 131, 175.
7. Luna, F. J.; Schuchardt, U., *Quim. Nova* **2001**, 24, 885.
8. Corma, A.; *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373.
9. Gates, B. C.; *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc.: New York, **1992**.
10. Sen, S. S.; Smith, S. M.; Sullivan, K. A.; *Tetrahedron*, **1999**, 55, 12657.
11. Corma, A.; *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **1997**, 2, 63.
12. Farneth, W.E.; Gorte, R. J.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 615.
13. Öhman, L. O.; Ganemi, B.; Björnbohm, E.; Rahkamaa, K.; Keiski, R. L.'Paul, J.; *Mat. Chem. and Phys.* **2002**, 73, 263.
14. Choudhary, V. R.; Jana, S. K.; Kiran, B. P.; *Catal. Lett.* **1999**, 59, 217.
15. Corma, A.; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 559.
16. Grasselli, R. K.; Brazdil, J. F.; ACS Symposium Series 279: Solid State Chemistry in Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 257, Washington, D.C.
17. Cundy, C. S.; Cox, P. A.; *Chem. Rev.* **2003**, 103, 663.
18. Higgins, J. B.; em Heaney, P. J.; Prewitt, C. T.; Gibbs, G. V. (Ed.); *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, Book Crafters Inc.: Washington, D. C. **1994**.
19. Grzybowska-Swierkosz, B.; Haber, J.; The Royal Society of Chemistry. *Annual Reports on the Progress of Chemistry*, section C, Physical Chemistry, Thomas Graham House, Cambridge, **1994**, 91,403.
20. Campanati, M.; Fornasari, G.; Vaccari, A.; *Catal. Today* **2003**, 77, 299.
21. Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R.; *Catálise heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, **1987**.
22. Jong, K. P.; *Solid State & Mater. Sci.* **1999**, 4, 55.
23. Prasetyoko, D.; Ramli, Z.; Endud, S.; Nur, H.; *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 93, 443.
24. Van Santen, R. A.; Kramer, G. J.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 637
25. Gonzáles, N. O.; Chakraborty, A. K.; Bell, A. T.; *Catal. Lett.* **1998**, 50, 135.
26. Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H.; *New solid acids and bases: their catalytic properties*, Studies in Surface science and catalysis, **1989**, 51.
27. Parry, E. P.; *J. Catal.* **1963**, 2, 371.

28. Basila, M. R.; Kantner, T. R.; Rhee, K. H. J.; *Phys. Chem.* **1964**, *68*, 3197.
29. Hughes, T. R.; White, H. M. J.; *Phys. Chem.* **1967**, *71*, 2192.
30. Maache, M.; Janin, A.; Lavalley, J. C.; Benazzi, E.; *Zeolites*, **1995**, *15*, 507.
31. Pazé, C.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Salvalaggio, M.; Zecchina, A.; Belussi, G., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 4740.
32. Lónyi, F.; Valyon, J.; Pál-Borbély, G.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *66*, 273.
33. Karger, H. G.; Dondur, V.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 765.
34. Parrilo, D. J.; Adamo, A. T.; Kokotailo, G. T.; Gorte, R. J.; *Appl. Catal.* **1990**, *67*, 107.
35. Sharma, S. B.; Meyers, B. L.; Chen, D.T.; Miller, J.; Dumesic, J. A.; *Appl. Catal. A* **1993**, *102*, 253.
36. Osegovic, J. P.; Drago, R. S.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 147.
37. Rakié, V.; Dondur, V.; Mioc, U.; Jovanovic, D.; *Top. Catal.* **2002**, *19*(3-4), 241.
38. Chronister, C. W.; Drago, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 793.
39. Drago, R. S.; Dias, S. C. L.; Torrealba, M.; Lima, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4444.
40. Drago, R. S.; Dias, S. C. L.; McGilvray, J. M.; Mateus, A. L.; *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*(9), 1508.
41. Dias, J. A.; Osegovic, J. P.; Drago, R. S.; *J. Catal.* **1999**, *183*, 83.
42. Drago, R. S.; Dias, J. A.; Mayer, T. O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7702.
43. Macedo, J. L.; Dias, S. C. L.; Dias, J. A.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *119*, 125.
44. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Reed Educational and Professional Publishing Ltd., **1997**.
45. Ziolk, M.; *Catal. Today* **2003**, *78*, 47.
46. Tanabe, K.; *Catal. Today* **2003**, *78*, 65.
47. Nowak, I.; Ziolk, M.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3603.
48. Perego, C.; Villa, P.; *Catal. Today* **1997**, *34*, 281.
49. Prakash, A. M.; Kevan, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13148
50. Florentino, A. O.; Saeki, M. J.; Cartraud, P.; Magnoux, P.; Guisnet, M.; *Quim. Nova* **1997**, *20*(1), 9.
51. Burcham L. J., Dtka, J., Wachs I. E, *J. Phys. Chem. B*, *103*, **1999**, 6015.
52. Nowak, I.; *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2004**, *241*, 103.
53. Holtberg, F.; Reisman, A.; Berry, M.; Berkenblit, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2039.
54. Ko, E. I.; Weissman J. G.; *Catal. Today* **1990**, *8*, 27.
55. Braga, V. S.; dissertação de mestrado: *Preparação e Caracterização de Catalisadores de Pentóxido de Nióbio Suportado em Sílica-Alumina*, UnB, Brasília, Brasil, **2003**.
56. Jehng, J.-M.; Wachs, I. E.; *Catal. Today* **1990**, *8*, 37.
57. Chang, Y. F.; Somorjai, G. A.; Heinemann, H.; *J. Catal.* **1995**, *154*, 24.
58. Wierzchowski, P. T.; Zatorski, L.W.; *Catal. Lett.* **1991**, *9*, 411.
59. Araujo, A. S.; Souza, M. J. B.; *Anais Assoc. Bras. Quim.* **1996**, *45*(2), 40.

60. Sobczak, I.; Decyk, P. Ziolk, M.; Daturi, M.; Lavalley, Jean-Claude; Kevan, L.; Prakash, A. M.; *J. Catal.* **2002**, *207*, 101.
61. Hernandez-Maldonado, A. J.; Yang, R. T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 3103.
62. Velu, S.; Xiaoliang Ma; Chunshan Song; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 5293.
63. Shafi, R.; Hutchings, G. J.; *Catal. Today*, **2004**, *59*, 23.
64. Alecrim, A. M.; dissertação de mestrado: *Estudo Teórico Químico-Quântico da Interação de Metais de Transição com Dibenzotiofeno*, UFAM, Manaus, Brasil, **2005**.
65. Yang, R. T.; Hernández-Maldonado, A. J.; Yang, F. H.; *Science*, **2003**, *301*, 79.
66. López, A. A.; Benitez, A.; Fierro, J. L. G.; Palácios, J. M.; Neira, J.; Cid, R.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 385.
67. Yu, S. Y.; Garcia-Martinez, J.; Li, W.; Meitzner, G. D.; Iglesia, E.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1241.
68. Takashi, A.; Yang, F. H.; Yang, R. T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 248.
69. Meher, L.C.; Sagar, D.V.; Naik, S. N.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2006**, *10*, 248.
70. Da Silva, C.L.T.; Camorim, V. L. V.; Zotin, J. J.; Pereira, M. L. R. D.; Faro, ^a D.; *Catal. Today*, **2000**, *57*, 209
71. Yadav, G. D.; Nair, J. J.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *33*,1.
72. Hiyoshi, M.; Lee, B.; Lu, D.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Domen, K.; *Catal. Lett.* **2004**, *98*, 181.
73. Peters, T. A.; Benes, N. E.; Holmen, A.; Keurentjes, J. T. F.; *Appl. Catal. A: General*, **2006**, *297*, 182.
74. Corma, A.; Garcia, H.; Primo, S. I. J.; *J. Catal.* **1989**, *120*, 78.
75. Solomons, G. T. W.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica*, ed. LTC, 7a. edição, **2002**.
76. Rives, V., *Catal. Today*, **2000**, *56*, 357.
77. Guesti, G. F; Macedo, J. L; Paulo, M.; Dias, J. A; Dias, S. C. L., *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise/ 3º Mercocat*, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, **2005**, *3*, 1400.
78. Gervasini A.; *Appl. Catal., A* **1999**, *180*, 71.
79. Qian, L.; Yan, Z.-F.; *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2001**, *180*, 311.
80. Langbein, H.; Wölki, G.; *Thermoch. Acta*, **1995**, *264*, 67.
81. Araújo, A. S. em Cardoso, D.; Jordão, M. H.; Machado, J. M. (Ed.), *2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, São Carlos, SP, Brasil, **2001**.
82. Braga, V. S.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; Macedo, J. L.; *Chem. Mat.* **2005**, *17*, 690.
83. Aguiar, E. F. S.; Valle, M. L. M.; Silva, M. P.; Silva, D. F.; *Zeolites*, **1995**, *15*, 620.
84. Treacy, M. M. J. & Higgins, J. B.; *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 4ª edição, Elsevier, **2001**.

85. Developed at the Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (Inpg) Domaine Universitaire [Http://Www.Inpg](http://www.inpg.fr). By Jean Laugier And Bernard Bochu.
86. Jablonski, G. A.; Sand, L. B.; Gard, J. A.; *Zeolites*, **1986**, 6, 396.
87. Wu, E.L.; Lawton, D. H.; Jr. Rohrman, A. C. O.; Kokotalio, G.T.; *J. Phys. Chem.* **1979**, 83(21), 2777.
88. Braga, V. S.; Garcia, F. A. C.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L.; *J. Catal.*, **2007**, 247, 68.
89. Araújo, A. S.; Jr. Diniz, J. C.; Jr. Fernandes, V. J.; Silva, A. O. S.; Silva, C. C., Santos, R. H. A.; *Mater. Res. Bull.* **1999**, 34, 1369.
90. Nagy, J. B.; Gabelica, Z.; Derouane, E. G.; Jacobs, P. A., *Chem. Lett.* **1982**, 2003.
91. Rocha, J; Brandão, P; Phillippou, A.; Anderson, M. W., *Chem. Commun.* **1998**, 2687.
92. Engelhardt, G.; Michel, D.; *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Jonh Wiley & Sons Inc: New York, **1987**.
93. Nagy, J. B.; Gabelica, Z.; Derouane; *Chem. Lett.* **1982**, 1105.
94. Fyfe, C. A.; Gobbi, G. C.; Kennedy, G. J.; *Chem. Lett.* **1983**, 1551.
95. Fyfe, C. A.; Gobbi, G. C.; Kennedy, G. J.; *J. Phys. Chem.*, **1984**, 3248.
96. Freude, D.; Fröhlich; Pfeifer, H.; Scheler, G., *Zeolites*, **1983**, 3(2), 171.
97. Woolery, G. L.; Kuehl, G. H., Timken, H. C.; Chester, A. W.; Vartuli, J. C.; *Zeolites*, **1997**, 19, 288.
98. Ali, M. A.; Brisdon, B.; Thomas, W. J., *Appl. Catal., A* **2003**, 252, 149.
99. Le Van Mao, R.; Le, S. T.; Ohayon, D.; Callibot, F.; Gelebart, L.; Denes, G., *Zeolites*, **1997**, 19, 270.
100. (a) Anderson, M. W.; Terasaki, O.; Oshuna, T.; Philippou, A.; Mackay, S. P.; Ferreira, A. Rocha, J.; Lindin, S.; *Nature*, **1994**, 367, 347; (b) Ziolek, M., *Catal. Today*, **2003**, 78, 543.
101. Kotrla, J.; Kubelkova, L.; Lee, C.-C.; Gorte, R. J.; *J. Phys. Chem., B* **1998**, 102, 1437.
102. Ivanov, A. V.; Graham, G. W.; Shelef, M.; *Appl. Catal., B: Environmental*, **1999**, 21, 243.
103. Jengh J. -M.; Wachs, I. E.; *Chem. Mater.* **1991**, 3, 100.
104. Rocha, J.; Brandão, P.; Lin, Z.; Esculcas, A. P.; Ferreira, A.; Anderson, M. W.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 14978.
105. -Gerrits, P. -P. K.; De Vos, D. E.; Feijen, E. J. P.; Jacobs, P. A.; *Microporous Mater.* **1997**, 8, 3.
106. Auroux, A.; Datka, J.; *Appl. Catal. A* **1997**, 165, 473.
107. Macedo, J. L.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, **2003**.
108. Boréave, A.; Aurox, A.; Guimon, C.; *Microporous Mesoporous Mater.* **1997**, 11, 275.
109. Hernandez-Maldonado, A.J.; Yang, R.T., *Catal. Rev.* **2004**, 46,1.
110. Geobado, F.; Palomino, G.T.; Bordiga, S.; Zechina, A.; Arenas, C. O.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 1241.
111. Jiang, M.; Flora T. T. N.; *Catal. Today*, **2006**, 116, 530.

112. Oliveira, M. L. M.; Miranda, A. A. L.; Buarque, N. M. S.; Buarque, H. L. B.; Santa'Ana, H. B.; Barbosa, C. B. M.; Jr. Cavalcante, C. L.; Azevedo, D. C. S.; *Anais do XV COBEQ*, **2004**.
113. Braga, V. S.; Tese de Doutorado: *Preparação e Caracterização de Catalisadores Baseados em Pentóxido de Nióbio e Óxido de Cobre (II) Aplicados em Reações de Esterificação e Transterificação* - UnB, Brasília, Brasil, **2007**.
114. Kim, D. J.; Chung, H. S.; *Appl. Clay Sci.* **2003**, *24*, 69.
115. Triantafyllidis, C. S.; Vlessidis, A. G.; Nalbandian, L.; Evmiridis, N. P.; *Microporous and Mesoporous Mater.* **2001**, *47*, 369.
116. Millini, R.; Massara, E. P.; Perego, G.; Bellussi, G.; *J. Catal.* **1992**, *137*, 497.

ANEXOS

Anexos

Análise Química e Propriedades de Superfície

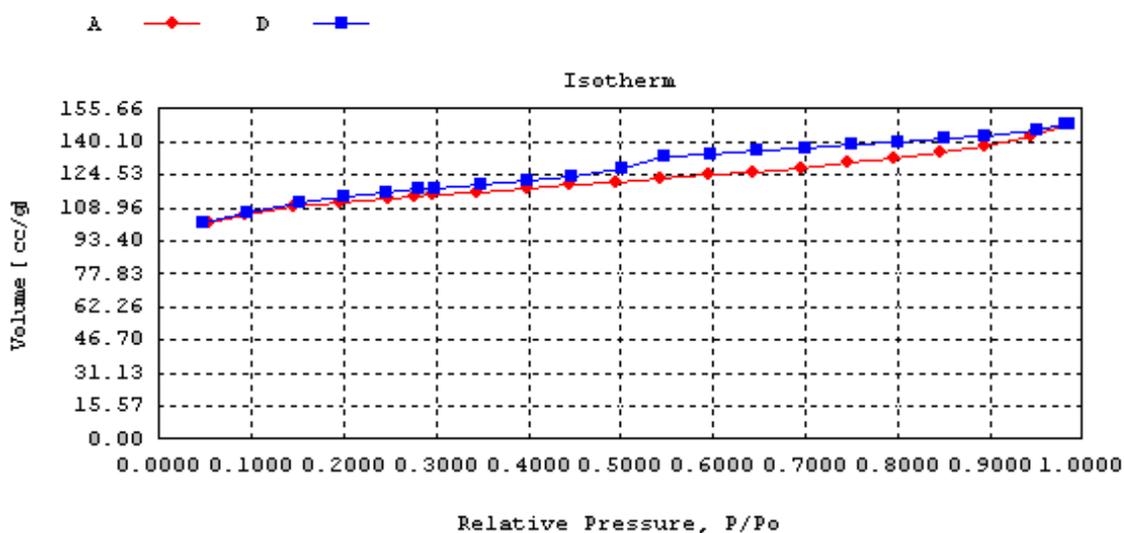


Figura 1. Isotherma de adsorção (A: curva de adsorção, D: curva de dessorção) para NH₄ZSM-5.

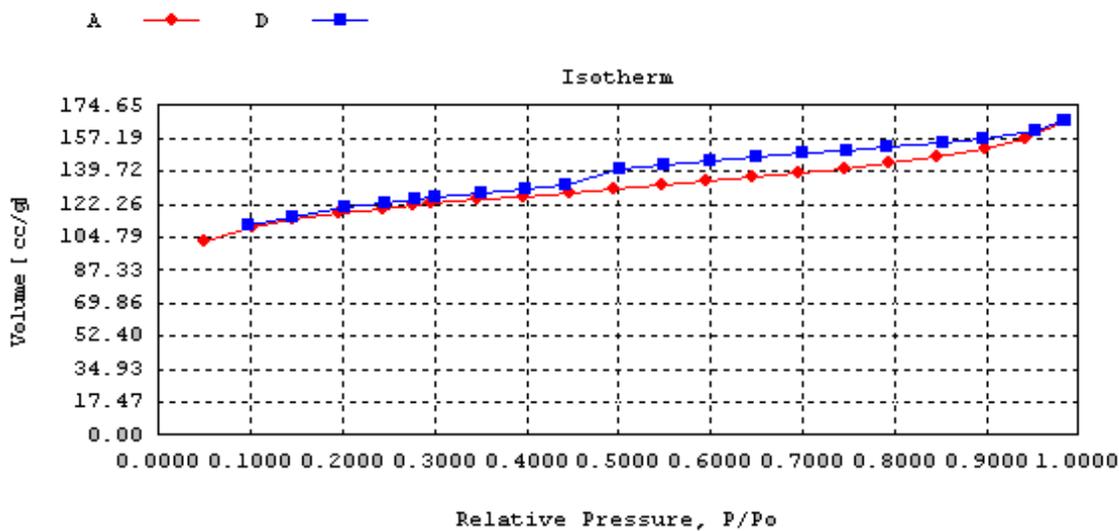


Figura 2. Isotherma de adsorção (A: curva de adsorção, D: curva de dessorção) para NB(5)HZSM-5.

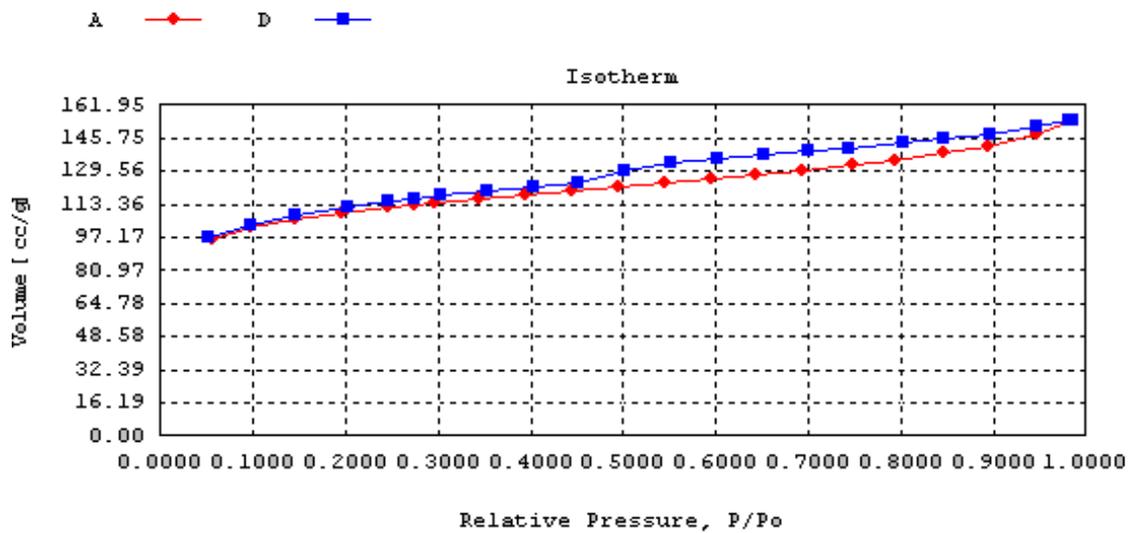


Figura 3. Isotherma de adsorção (A: curva de adsorção, D: curva de dessorção) para NB(15)HZSM-5.

Análises Térmicas (TG/DTA)

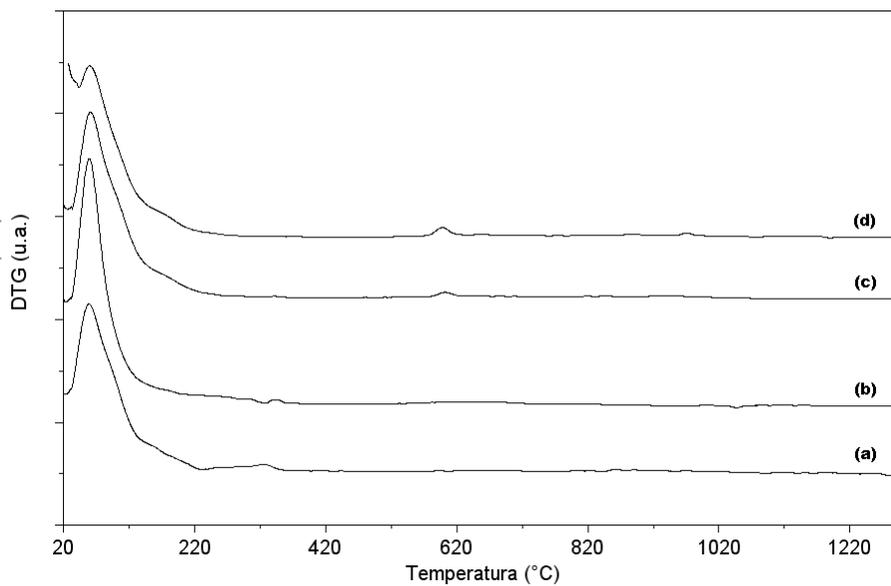


Figura 4. Curvas DTG das amostras (a) Nb(2)HZSM-5, (b) Nb(5)HZSM-5, (c) Nb(15)HZSM-5 e (d) Nb(25)HZSM-5 calcinadas a 450 °C/8h

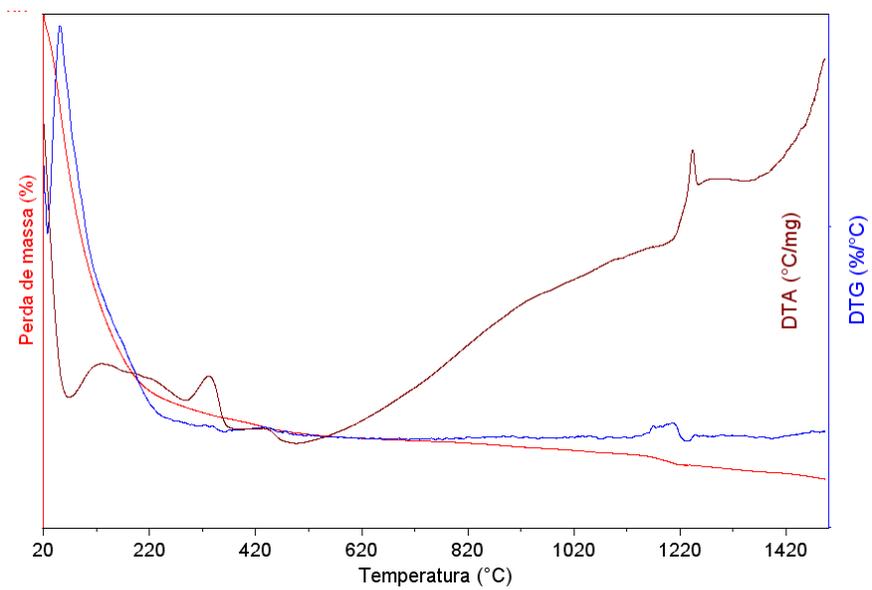


Figura 5. Curvas de TG/DTG/DTA da zeólita Cu-NH₄ZSM-5 da temperatura ambiente até 1500°C.

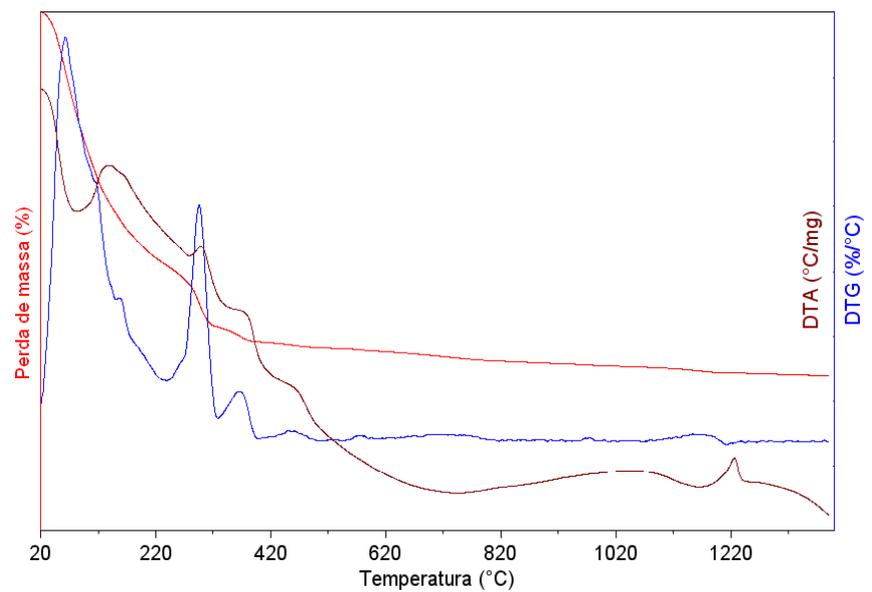


Figura 6. Curvas de TG/DTG/DTA da zeólita Cu-Nb(2)NH₄ZSM-5 da temperatura ambiente até 1400°C.

RMN no estado sólido de ^{29}Si (MAS-RMN de ^{29}Si)

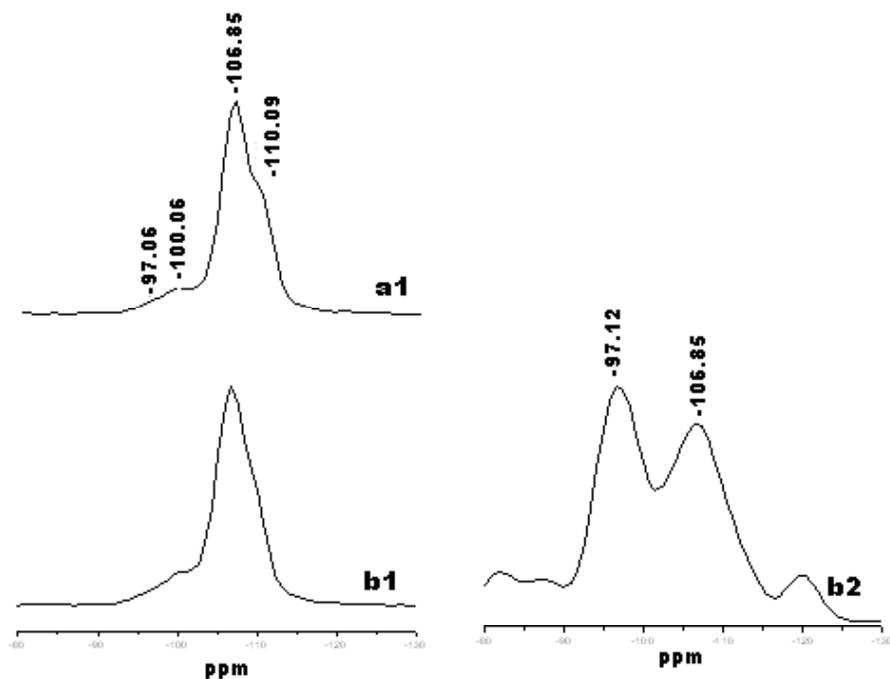


Figura 7. Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si de (1) e CP-MAS (2): (a) Nb(15)NH₄ZSM-5 e (b) Nb(15)HZSM-5.

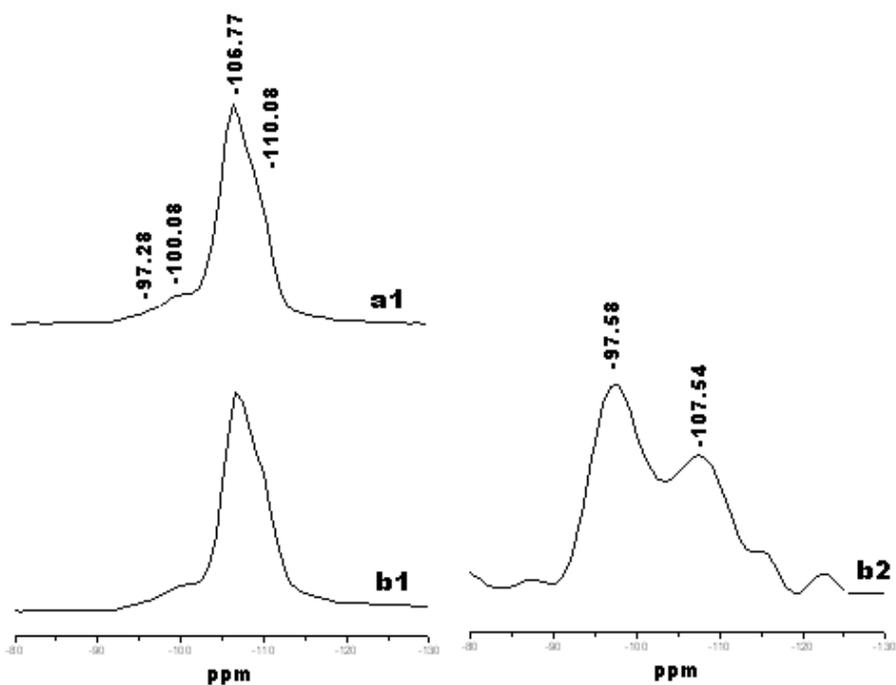


Figura 8. Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si de (1) e CP-MAS (2): (a) Nb(2)NH₄ZSM-5 e (b) Nb(2)HZSM-5.

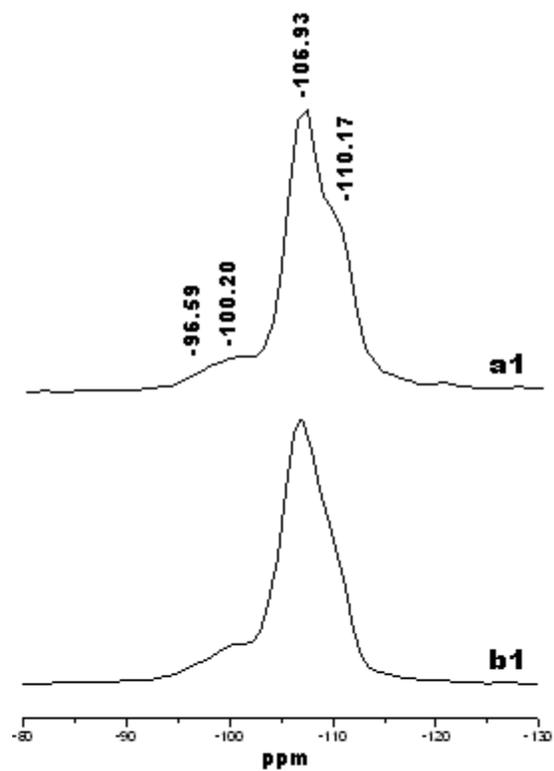


Figura 9. Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si de (1): (a) Nb(5)NH₄ZSM-5 e (b) Nb(5)HZSM-5.

Espectroscopia no Infravermelho: FT-IR & FT-Raman

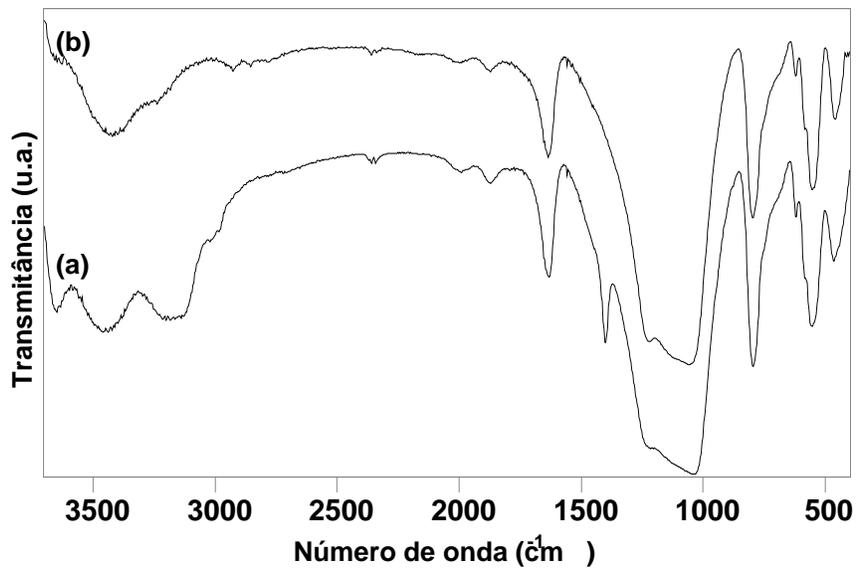


Figura 10. Espectro FTIR da região de 3700-400 cm^{-1} para zeólita trocada com íon NH_4^+ : (a) $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e (b) HZSM-5 calcinada a 450 °C/8h.

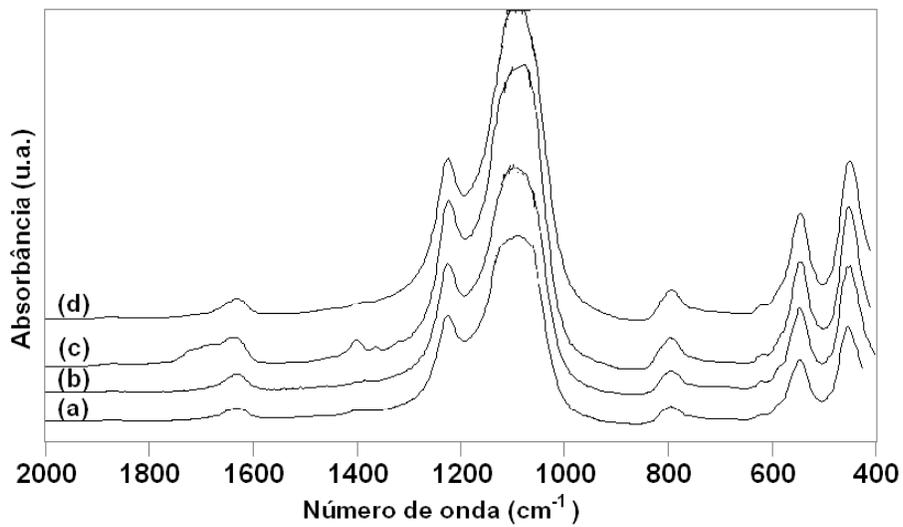


Figura 11. Espectro FTIR da região de 2000-400 cm^{-1} para zeólita (a) Cu/ZSM-5 e (b) CuHZSM-5 calcinada a 450 °C; (d) Cu/Nb(2)ZSM-5 e (e) Cu-Nb(2)HZSM-5 calcinada a 550°C.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)